



**Patrícia dos Santos
Neves**

**Catalisadores ou precursores de espécies activas à
base de molibdénio**



**Patrícia dos Santos
Neves**

**Catalisadores ou precursores de espécies activas à
base de molibdénio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Santos Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e da Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, Investigadora Auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Dedico este trabalho à minha mãe.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Alberto Diogo Soares Borrego
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Marta Ramilo Abrantes
investigadora auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Prof. Doutor Carlos José Rodrigues Crispim Romão
professor catedrático do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Doutor João Paulo Gil Lourenço
professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve

Doutora Isabel Maria da Sousa Gonçalves
professora associada da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos Silva
professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente
investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Um muito obrigado aos meus orientadores científicos. À Doutora Anabela Valente agradeço o facto de me ter recebido de braços abertos quando não me conhecia, por todo o apoio, amizade, disponibilidade e por tudo o que me ensinou ao longo destes anos. Ao Professor Doutor Carlos Manuel Silva agradeço o facto de ter apostado em mim para ingressar no doutoramento e igualmente a sua disponibilidade, apoio e todos os ensinamentos.

À Professora Isabel Gonçalves e ao Doutor Martyn Pillinger agradeço terem-me acolhido tão bem no grupo de investigação, toda a simpatia e a disponibilidade para responderem às minhas dúvidas e, em particular, à Professora Isabel Gonçalves por ter partilhado o conhecimento sobre síntese e caracterização dos complexos.

Agradeço ao CICECO e ao Departamento de Química, por me terem disponibilizado todas as condições necessárias à realização deste trabalho. À Fundação para a Ciência e Tecnologia, pela bolsa de doutoramento (SFRH/BD/31370/2006) e pelos subsídios concedidos.

Agradeço ao Filipe Paz (Investigador Auxiliar do CICECO, Universidade de Aveiro) e ao Luís Silva (Investigador Auxiliar, REQUIMTE, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto) relativamente aos estudos de DRX de monocristal. Agradeço ao João Moreira (Professor Auxiliar, Universidade do Algarve) relativamente aos estudos cinéticos do Capítulo 2. Um obrigado à Sandra Gago, Cláudia Pereira, André Lopes e Marta Abrantes relativamente às sínteses de complexos.

Agradeço a todas as pessoas do Departamento de Química que, de algum modo, contribuíram com algo para este trabalho.

Agradeço a todos os que me fizeram sentir em casa mal cheguei ao LCA. Um muito obrigado a todos os que já trabalhavam ou que foram surgindo no laboratório e que se tornaram muito especiais: Sofia Bruno, Salete Balula, Sérgio Lima, Margarida Antunes, Catarina Coelho, Joana Marques, Alichandra Castro, Tatiana Amarante, Patrícia Silva e, mais uma vez, ao Luís Silva e Sandra Gago, por tornarem o local de trabalho um local agradável e pela ajuda, simpatia, amizade e ensinamentos. Queria agradecer pelos mesmos motivos à Isabel Vieira.

Agradeço à Paula Quinteiro pelas palavras amigas. À Patrícia Lito agradeço a sua simpatia e disponibilidade.

Agradeço à minha mãe por ser a mãe que é, por tudo o que sempre fez por mim, o seu apoio, paciência e compreensão. Às minhas irmãs todo o carinho, paciência e apoio, e à Leonor, que sem saber, me ajudou. Agradeço ao Agostinho Pereira por tantas vezes me ter ouvido e sempre me ter apoiado e incentivado.

palavras-chave

catálise, molibdénio, epoxidação, olefinas, líquidos iónicos, microondas, cinética

resumo

Atendendo à produção de epóxidos em larga escala e à sua importância como intermediários versáteis, muita atenção tem sido dada à epoxidação de olefinas. Destaca-se a implementação do processo industrial de epoxidação de propileno em fase líquida com *t*BHP, usando complexos de molibdénio como catalisadores homogéneos (Halcon-ARCO). Neste trabalho foram investigados novos complexos à base de molibdénio como catalisadores (ou precursores) para epoxidação de olefinas em fase líquida. Foi objecto de estudo a identificação das espécies activas e a estabilidade dos catalisadores através da sua separação no final das reacções catalíticas, caracterização e reutilização. Escolheu-se como reacção modelo a epoxidação do *cis*-cicloocteno com *t*BHP (em decano, *t*BHP_{dec}), a 55 °C. Estendeu-se o estudo dos desempenhos catalíticos a diferentes substratos, oxidantes, solventes e métodos de aquecimento. A maior actividade catalítica foi observada para os complexos [MoO₂Cl₂L₂] (L=ligando dialquilamida), mais estáveis e fáceis de manusear que [MoO₂Cl₂] e complexos análogos com L ∈ {THF, MeCN} (Cap. 2). A partir destes complexos podem-se formar *in situ* espécies activas intermediárias do tipo [(MoO₂ClL₂)₂(μ-O)]. O complexo [MoO₂(Lzol)], Lzol= ligando oxazolina quirál (Cap. 3), é um catalisador estável e versátil, activo para a epoxidação de diversas olefinas (selectividades elevadas para epóxidos, mas enantioselectividades baixas), desidrogenação oxidativa de álcoois e sulfoxidação de sulfuretos. O catalisador foi também reciclado eficientemente, usando um líquido iónico (LI). O complexo iónico [MoO₂Cl{HC(3,5-Me₂pz)₃}]BF₄ (Cap.4) converteu-se nos complexos activos [(MoO₂(HC(3,5-Me₂pz)₃)₂(μ-O))(BF₄)₂], [Mo₂O₃(O₂)₂(μ-O){HC(3,5-Me₂pz)₃}] e [MoO₃{HC(3,5-Me₂pz)₃}]; quando dissolvido num LI, o catalisador foi reciclado com sucesso. A presença de água e o meio oxidante influenciaram a formação destas espécies. Os complexos [CpMo(CO)₃Me] (Cap.5) e [CpMo(CO)₂(η³-C₃H₅)] (Cap.6) originaram espécies activas similares (baseado nos testes catalíticos e nos espectros FT-IR ATR dos sólidos recuperados). Para [Cp'Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)], a influência do Cp' na actividade catalítica sugeriu a formação de espécies activas com este ligando. A partir dos complexos [Mo(CO)₄L] formaram-se *in situ* catalisadores estáveis, que podem ser heterogéneos: para L=2-[3(5)-pirazolil]piridina formou-se [Mo₄O₁₂L₄]; para L=[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo formou-se [Mo₈O₂₄L₄] (Cap.7). O uso de microondas (MO) como método de aquecimento em vez de um banho de óleo (BO) resultou no aumento da velocidade da reacção catalítica, devido ao aquecimento mais rápido da mistura reaccional (Caps. 5 e 7). A utilização da solução aquosa de *t*BHP em vez de *t*BHP_{dec} era preferível, porque excluía o decano do sistema reaccional e mantinham-se elevados os rendimentos em epóxido (Caps. 2 e 6); optimizou-se o desempenho catalítico removendo a água das misturas reacionais (Caps. 4 e 7). O melhor resultado para a epoxidação de limoneno foi observado para [CpMoCO₃Me]: 88% de rendimento em epóxido (2 h, 55 °C, método de aquecimento MO).

keywords

catalysis, molybdenum, epoxidation, olefins, ionic liquids, microwaves, kinetics

abstract

In face of the industrial scale production of epoxides and their importance as versatile intermediates, much research effort has been put into investigating the epoxidation of olefins. Example of an industrial catalytic epoxidation process is Halcon-ARCO, involving the liquid phase reaction of propylene with *t*BHP in the presence of homogeneous molybdenum catalysts. The present work explores new molybdenum-based catalysts (or precursors) for the liquid phase epoxidation of olefins. Special attention was given to the identification of active species and to assess the catalyst stability, through their isolation after catalytic tests, characterization and reutilization. The epoxidation of *cis*-cyclooctene epoxidation with *t*BHP (in decane, *t*BHP_{dec}), at 55 °C, was chosen as the model reaction. The studies on the catalytic performances were extended to different substrates, oxidants, solvents and heating methods. The highest catalytic activity was observed for complexes [MoO₂Cl₂L₂] (L= dialkylamide ligand), which are more stable and easier to handle than [MoO₂Cl₂] and analogous complexes with L ∈ {THF, MeCN} (Chap. 2). From these complexes the formation *in situ* of intermediate active species of the type [(MoO₂ClL₂)₂(μ-O)] is possible. The complex [MoO₂(Lzol)], Lzol=chiral oxazoline ligand (Chap. 3), is a stable and versatile catalyst, active for the epoxidation of several olefins (high epoxide selectivities, but low enantioselectivities), the oxidative dehydrogenation of alcohols and for sulfides sulfoxidation. The catalyst could be efficiently recycled, when dissolved in an ionic liquid (IL). The ionic complex [MoO₂Cl{HC(3,5-Me₂pz)₃}]BF₄ (Chap.4) converted into the active complexes [(MoO₂{HC(3,5-Me₂pz)₃}₂(μ-O)](BF₄)₂, [Mo₂O₃(O₂)₂(μ-O){HC(3,5-Me₂pz)₃}] and [MoO₃{HC(3,5-Me₂pz)₃}]; the catalyst could be efficiently recycled using an IL. The presence of water and the oxidation conditions influenced the formation of these species. Complexes [CpMo(CO)₃Me] (Chap.5) and [CpMo(CO)₂(η³-C₃H₅)] (Chap.6) gave similar active species (based on catalytic tests and FT-IR ATR spectra of the recovered solids). For [Cp'Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)], the influence of the type of Cp' on the catalytic activity suggested the formation of active species with this ligand. Complexes [Mo(CO)₄L] gave stable catalysts, formed *in situ* during the epoxidation, which may perform as heterogeneous catalysts: for L=2-[3(5)-pyrazolyl]pyridine it was formed [Mo₄O₁₂L₄]; for L=ethyl[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]acetate it was formed [Mo₈O₂₄L₄] (Chap.7). The use of microwave heating (MO) instead of the oil bath method (BO) resulted in an increase of the rate of the catalytic reaction, due to the faster heating of the reaction mixture (Chaps. 5 and 7). The utilization of aqueous *t*BHP instead of *t*BHP_{dec} was preferable, since it excluded the decane from the reaction system and epoxide yields remained high (Chaps. 2 and 6); the catalytic performance was optimized by removing water from the reaction mixtures (Chaps. 4 e 7). The best result for limonene epoxidation was observed for [CpMo(CO)₃Me]: 88% epoxide yield (2 h, 55 °C, MO heating).

ÍNDICE GERAL

Artigos em revistas científicas que resultaram deste trabalho	I
Lista de abreviaturas e símbolos	II

CAPÍTULO 1

Epoxidação de olefinas na presença de complexos de molibdénio

1.1. Considerações gerais	3
1.2. Contexto histórico e industrial da epoxidação catalítica de olefina	6
1.3. Líquidos iónicos	12
1.3.1. Propriedades dos líquidos iónicos	12
1.3.2. Aplicações dos líquidos iónicos	14
1.4. Aquecimento de meios reaccionais por microondas	23
1.4.1. Aquecimento por microondas <i>versus</i> aquecimento convencional	23
1.4.2. Efeitos do aquecimento por microondas	24
1.4.3. Aplicações de microondas como meio de aquecimento alternativo	25
1.4.3.1. Reacções de oxidação com aquecimento por MO	26
1.5. Catalisadores homogéneos de epoxidação de olefinas à base de molibdénio	27
1.5.1. Complexos de dioxomolibdénio contendo ligandos orgânicos	28
1.5.2. Complexos carbonilo de molibdénio como precursores de espécies activas	41
1.5.2.1. Complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ e $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\text{XL}]$ e respectivos oxocomplexos	41
1.5.2.2. Carbonilo-complexos de molibdénio do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_m\text{L}]$, $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{L})_n]$ e $[\text{Mo}(\text{alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{L})_n]$, $n \in \{1,2\}$, $m \in \{2,3,4\}$	48
1.6. Mecanismos reaccionais de epoxidação de olefinas na presença de complexos de molibdénio dos tipos referidos na secção 1.5	53
1.7. Bibliografia	61

CAPÍTULO 2

Epoxidação de olefinas na presença de complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, em que L é uma *N,N*dialquilamida: formação de espécies activas dioxo- μ -oxo de molibdénio(VI)

2.1. Introdução	77
2.2. Parte experimental	78
2.2.1. Materiais e métodos	78
2.2.2. Síntese e caracterização de complexos de dioxomolibdénio (VI)	78
2.2.3. Difracção de raios-X de monocristal	81
2.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas	84
2.2.5. Estudos cinéticos da reacção dos complexos com <i>t</i> BHP _{dec}	85
2.3. Resultados e discussão	85
2.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de dioxomolibdénio(VI)	85
2.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	90
2.3.2.1. Epoxidação do cicloocteno: considerações gerais	90
2.3.2.2. Epoxidação do cicloocteno: efeito do solvente, oxidante e da temperatura	94
2.3.2.3. Epoxidação de outras olefinas	97
2.3.2.4. Reciclagem dos catalisadores	97
2.3.2.5. Espécies activas que se podem formar durante a reacção catalítica	99
2.3.3. Estudos cinéticos UV/Vis da reacção dos complexos com <i>t</i> BHP	103
2.4. Conclusões	108
2.5. Bibliografia	110

CAPÍTULO 3

Complexo dioxomolibdénio(VI) com um ligando oxazolina quiral tetradentado: estudos cinéticos e de estabilidade catalítica

3.1. Introdução	117
3.2. Parte experimental	119
3.2.1. Materiais e métodos	119

3.2.2. Síntese do complexo [MoO ₂ {(-)-2,2-bis[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-5-fenil-4-hidroximetil-1,3-oxazolin-2-il]propano}], [MoO ₂ (Lzol)]	120
3.2.3. Caracterização do complexo [MoO ₂ (Lzol)]	121
3.2.4. Reacções catalíticas: epoxidação de olefinas e sulfoxidação do sulfureto fenil-metílico	121
3.2.5. Estudo cinético da reacção de <i>cis</i> -cicloocteno com <i>t</i> BHP _{dec} na presença do complexo [MoO ₂ (Lzol)]	122
3.3. Resultados e Discussão	123
3.3.1. Síntese e caracterização do complexo [MoO ₂ (Lzol)]	123
3.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	124
3.3.2.1. Reacção do <i>cis</i> -cicloocteno e considerações mecanísticas	124
3.3.2.2. Oxidação de olefinas pró-quirais	129
3.3.3. Sulfoxidação de sulfureto fenil-metílico	141
3.4. Conclusões	142
3.5 Bibliografia	144

CAPÍTULO 4

Síntese e propriedades catalíticas de complexos de molibdénio(VI) com o ligando tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano

4.1. Introdução	149
4.2. Parte experimental	151
4.2.1. Materiais e métodos	151
4.2.2. Síntese e caracterização do ligando tridentado e dos complexos 1-4	152
4.2.3. Identificação da fase e extracção <i>Le Bail</i> do pó microcristalino de 4	155
4.2.4. DRX de monocristal	156
4.2.5. Epoxidação catalítica de olefinas	160
4.3. Resultados e Discussão	160
4.3.1. Síntese	160
4.3.2. DRX de monocristal	166
4.3.3. Epoxidação catalítica de <i>cis</i> -cicloocteno	174

4.3.3.1. Influência de sistemas de solventes usando <i>t</i> BHP como oxidante	174
4.3.3.2. Influência da água e meio ácido na estabilidade de 1	178
4.4. Conclusões	185
4.5. Bibliografia	186

CAPÍTULO 5

Complexo [CpMo(CO)₃Me] como precursor de espécies activas: estabilidade catalítica e influência do método de aquecimento por microondas

5.1. Introdução	191
5.2. Parte experimental	192
5.2.1. Materiais e métodos	192
5.2.2. Síntese do complexo [CpMo(CO) ₃ Me] (1)	193
5.2.3. DRX de monocristal	193
5.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas	196
5.3. Resultados e discussão	198
5.3.1. Síntese e caracterização do complexo 1	198
5.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	202
5.3.2.1. Considerações gerais para os métodos BO e MO	202
5.3.2.2. Efeito do solvente: método MO <i>versus</i> BO	205
5.3.2.3. Estabilidade do catalisador: método MO <i>versus</i> BO	205
5.3.2.4. Complexo 1 no líquido iónico [bmim]BF ₄ : método MO <i>vs</i> BO	209
5.3.2.5. Factores responsáveis pelo efeito MO	210
5.4. Conclusões	213
5.5. Bibliografia	214

CAPÍTULO 6

Complexos [Cp'Mo(η³-C₃H₅)(CO)₂] como precursores de espécies activas

6.1. Introdução	221
------------------------	------------

6.2. Parte experimental	222
6.2.1. Materiais e métodos	222
6.2.2. Síntese dos complexos $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, em que Cp (1), CpMe(2) e Cp*(3)	223
6.2.3. DRX de monocristal	224
6.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas	227
6.3. Resultados e discussão	227
6.3.1. Síntese e caracterização de complexos dicarbonilo de η^3 -alilo	227
6.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	234
6.4. Conclusões	242
6.5. Bibliografia	244

CAPÍTULO 7

Catalisadores heterogêneos de oxidação, formados *in situ* a partir de complexos tetracarbonilo de molibdénio e *t*BHP

7.1. Introdução	249
7.2. Parte experimental	250
7.2.1. Materiais e métodos	250
7.2.2. Síntese e caracterização dos complexos de molibdénio	251
7.2.3. Reacções catalíticas: epoxidação de olefinas e sulfoxidação do sulfureto fenil- metílico	253
7.3. Resultados e discussão	254
7.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de molibdénio	254
7.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	259
7.3.3. Sulfoxidação catalítica	269
7.4. Conclusões	270
7.5. Bibliografia	272

CAPÍTULO 8

Conclusões e considerações finais

8.1. Conclusões	277
8.2. Considerações finais	283

ANEXOS

ANEXO I- Compostos químicos utilizados	286
ANEXO II- Relativo ao Capítulo 1: Aplicações de EO e PO	288
ANEXO III- Formulas de cálculo de grandezas usadas no trabalho	289
ANEXO IV -Relativo ao Capítulo 2: Estudo cinético	291
ANEXO V -Relativo ao Capítulo 4: DRX de monocristal	296

Artigos em revistas científicas que resultaram deste trabalho:

Neves, P.; Gago, S.; Pereira, C. C. L.; Figueiredo, S.; Lemos, A.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Catalytic epoxidation and sulfoxidation activity of a dioxomolybdenum(VI) complex bearing a chiral tetradentate oxazoline ligand. *Catal. Lett.* **2009**, 132, 94-103.

Gago, S.; Neves, P.; Monteiro, B.; Pêssego, M.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Moreira, J.; Silva, C. M.; Gonçalves, I. S., Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of octahedral dichloridodioxidomolybdenum(VI) complexes bearing *N,N*-dialkylamide ligands: Crystal structure of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{DMF})_4]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4528-4537.

Abrantes, M.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Microwave-assisted molybdenum-catalysed epoxidation of olefins. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 320, 19-26.

Neves, P.; Pereira, C. C. L.; Paz, F. A. A.; Gago, S.; Pillinger, M.; Silva, C. M.; Valente, A. A.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S., Cyclopentadienyl molybdenum dicarbonyl η^3 -allyl complexes as catalyst precursors for olefin epoxidation. Crystal structures of $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ ($\text{Cp}'=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). *J. Organometal. Chem.* **2010**, 695, 2311-2319.

Neves, P.; Amarante, T. R.; Gomes, A.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Heterogeneous oxidation catalysts formed in situ from molybdenum tetracarbonyl complexes and *tert*-butyl hydroperoxide. *Appl. Catal. A: Gen.* (In Press) doi:10.1016/j.apcata.2011.01.02.

Neves, P.; Gago, S.; Balula, S. S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Silva, C. M.; Gonçalves, I. S., Synthesis and Catalytic Properties of Molybdenum(VI) Complexes of the Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methane Ligand. *Inorg. Chem.* (Submetido)

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Ligandos

acac	acetilacetato
bipy	2,2'-bipiridina
bipym	bipirimidina
DAB	diazabutadieno
DEF	<i>N,N'</i> -dietilformamida
DMA	<i>N,N'</i> -dimetilacetamida
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DMPA	<i>N,N'</i> -dimetilpropionamida
NHC	carbeno <i>N</i> -heterocíclico (de <i>N-heterocyclic carbene</i>)
phen	fenantrolina
pypz	pirazolilpiridina
salen	bis(salicilaldeído)etilenodiamina
Trp	tris(pirazolilborato)
Tpm	tris(pirazolilmetano)

Outros

[(d-h) ₂ dmg] ⁺	<i>N,N,N',N'</i> -tetrahexil- <i>N'',N''</i> -dimetil-guanidínio
AE	Análise elementar
assim	vibração assimétrica
<i>bdmim</i>	1-butil-2,3-dimetil-imidazólio
BF ₄ ⁻	tetrafluoroborato
bmim	1-butil-3-metilimidazólio
bmpy	<i>N</i> -butil-3-metilpiridínio
BO	banho de óleo termostatizado
br	banda larga em RMN, FT-IR ou Raman (de <i>broad</i>)
Bu	butilo
Bz	benzilo
C ₅ O ₂ mim	1-[2-(2-metoxietoxi)-etil]-3-metil-imidazólio
C ₆ mim	1- <i>n</i> -hexil-3-metilimidazólio
C ₈ mim	3-metil-1-octilimidazólio
CCD	de <i>charge-coupled device</i>
CHP	hidroperóxido de cumeno
Cy	<i>cis</i> -cicloocteno
CyO	1,2-epoxíciclooctano
d	duplete em RMN
DCE	1,2-dicloroetano
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
DFT	Teoria funcional da densidade (de <i>density functional theory</i>)
di- ^t Bu-bipy	4,4'-di- <i>terc</i> -butil-2,2'-bipiridina
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	Difracção de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura (de <i>differential scanning calorimetry</i>)
dt	duplo tripleto
EB	etilbenzeno
EBHP	hidroperóxido de etilbenzeno
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X

ee	excesso enantiomérico
emim	1-etil-3-metil-imidazólio
EO	óxido de etileno
Et	etilo
FID	detector de ionização de chama
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FT-IR ATR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada
GC-MS	Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massa
H ₂ O ₂ aq	solução aquosa 30 (v/v)% de peróxido de hidrogénio
H ₂ O ₂ ureia	peróxido de hidrogénio em ureia 97 %
ICP-OES	Espectrofotometria de emissão atómica com plasma induzido
ⁱ Prop	isopropilo
LI	líquido iónico
m	banda média (FT-IR) ou multiplete (RMN)
MeCN	acetonitrilo
MeOH	etanol
Mes	mesitileno
MO	radiação microondas
MTBE	éter <i>terc</i> -butil metílico
MTO	metiltrióxido de rénio
PF ₆ ⁻	hexafluorofosfato
Ph	fenilo
PO	óxido de propileno
ppm	partes por milhão
Prop	propilo
q	quarteto em RMN
RMN	Ressonância magnética nuclear
rtIL	líquido iónico à temperatura ambiente
s	banda forte (FT-IR/Raman) ou singuleto (RMN)
SbF ₆	hexafluoroantimonato
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
sh	de <i>shoulder</i> , ombro (FT-IR/Raman)
sim	vibração simétrica
SS	sem adição de co-solvente
t	triplete (RMN) ou tempo
t.a.	temperatura ambiente
tan δ	tangente de perdas
<i>t</i> BHP _{aq}	solução aquosa 70 (m/m)% de hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo
<i>t</i> BHP _{dec}	solução 5.5 M hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo em decano
<i>t</i> bms	<i>trans</i> -β-metilestireno
^t Bu	<i>terc</i> -butilo
<i>t</i> BuOH	<i>terc</i> -butanol
td	triplo duplete (RMN)
TfO	trifluorometanossulfonato
TGA	Análise termogravimétrica (de <i>termogravimetric analysis</i>)
THF	tetrahidrofurano
TOF	<i>Turnover frequency</i>
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

vs	de <i>very strong</i> , Banda muito forte (FT-IR/Raman)
w	de <i>weak</i> , Banda fraca (FT-IR/Raman)
δ	desvio químico (RMN) ou vibração de deformação no plano em espectroscopia vibracional
ϵ	constante dielétrica
ϵ'	factor de perdas dielétricas
θ	ângulo de difracção em DRX
λ	comprimento de onda
ν	vibração ou número de onda (FT-IR/Raman)

Capítulo 1

**Epoxidação de olefinas na presença de
complexos de molibdénio**

CAPÍTULO 1

Epoxidação de olefinas na presença de complexos de molibdénio

1.1. Considerações gerais.....	3
1.2. Contexto histórico e industrial da epoxidação catalítica de olefinas.....	6
1.3. Líquidos iónicos.....	12
1.3.1. Propriedades dos líquidos iónicos	12
1.3.2. Aplicações dos líquidos iónicos.....	14
1.4. Aquecimento de meios reaccionais por microondas.....	23
1.4.1. Aquecimento por microondas <i>versus</i> aquecimento convencional.....	23
1.4.2. Efeitos do aquecimento por microondas.....	24
1.4.3. Aplicações de microondas como meio de aquecimento alternativo	25
1.4.3.1. Reacções de oxidação com aquecimento por MO	26
1.5. Catalisadores homogéneos de epoxidação de olefinas à base de molibdénio	27
1.5.1. Complexos de dioxomolibdénio contendo ligandos orgânicos	28
1.5.2. Complexos carbonilo de molibdénio como precursores de espécies activas	41
1.5.2.1. Complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ e $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\text{XL}]$ e respectivos oxocomplexos.....	41
1.5.2.2. Carbonilo-complexos de molibdénio do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_m\text{L}]$, $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{L})_n]$ e $[\text{Mo}(\text{alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{L})_n]$, $n \in \{1,2\}$, $m \in \{2,3,4\}$	48
1.6. Mecanismos reaccionais de epoxidação de olefinas na presença de complexos de molibdénio dos tipos referidos na secção 1.5	53
1.7. Bibliografia	61

1.1. Considerações gerais

Do ponto de vista da rentabilidade do processo e face à legislação ambiental cada vez mais exigente, torna-se premente otimizar o consumo de energia, de matérias-primas e minimizar a produção de resíduos químicos¹. Os doze princípios da Química Verde e parâmetros como o factor E (*Environmental Impact Factor*) e *Atom Efficiency* (*Atom economy*) permitem fazer uma avaliação dos processos químicos quanto à sua sustentabilidade²⁻⁵. Em 1992, Sheldon introduziu o conceito de factor E, calculado como a quantidade de resíduos químicos gerada por quilograma de produto desejado (o valor ideal é zero) e que permite avaliar rapidamente o impacto ambiental do processo. O factor E tende a ser significativamente maior para os processos de produção de *commodities* do que para os da química fina ou especialidades químicas. A eficiência de uma reacção química pode ser medida pelo *Atom Efficiency*, definido por Trost em 1991 como a razão da massa molecular do produto desejado pela soma das massas moleculares de todos os compostos produzidos durante a reacção^{6, 7}. Idealmente, a reacção química incorporará todos os átomos dos reagentes nos produtos desejados.

A oxidação parcial de hidrocarbonetos é efectuada em diferentes sectores da indústria química para a produção de *commodities*, química fina ou especialidades químicas⁸⁻¹⁰. Os processos clássicos de oxidação estequiométrica envolvem o uso de oxidantes inorgânicos à base de crómio ou permanganato, dióxido de manganês ou ácidos minerais como o ácido nítrico, reagentes tóxicos/nocivos e poluentes, que geram sais inorgânicos como resíduos, com consequências negativas para o ambiente e implicações económicas^{1, 9, 11}. A catálise (um dos princípios da Química Verde) é considerada uma das armas para a obtenção de processos de oxidação mais verdes, dando uma valiosa contribuição para uma química mais sustentável. Tendo em vista a sua importância, tem-se evoluído significativamente dos processos de oxidação estequiométrica para processos catalíticos de natureza homogénea em fase líquida ou heterogénea gás-sólido^{4, 8, 12-17}, envolvendo o uso de oxidantes “verdes”^{2, 5, 11, 15, 18, 19}.

A escolha do oxidante baseia-se em factores como o preço, riscos/segurança (p. ex. estabilidade e compatibilidade química), facilidade de manuseamento, a natureza dos subprodutos formados e a percentagem mássica de oxigénio activo (Tabela 1.1)^{10, 20}. Particularmente interessantes são o oxigénio molecular (barato e com 100% de oxigénio

activo), o peróxido de hidrogénio (produz água como subproduto) e o hidroperóxido de *tert*-butilo (*t*BHP, que produz *tert*-butanol, *t*BuOH, como subproduto, com valor comercial). A oxidação catalítica com O₂ é largamente utilizada na produção de *commodities*^{4, 9}, mas menos utilizada na química fina devido à necessidade de temperaturas relativamente elevadas para activar o O₂ (enquanto os reagentes/produtos podem ter uma estabilidade térmica reduzida) e a ocorrência de reacções radicalares pouco selectivas^{17, 21}. Na química fina, H₂O₂ e *t*BHP podem ser utilizados como oxidantes à pressão atmosférica e a temperaturas relativamente baixas. No caso do H₂O₂ devem ser usadas soluções bastante diluídas (menos de 30% aq.) por questões de segurança⁴. Os hidroperóxidos orgânicos, como o *t*BHP, são por vezes preferidos por possuírem maiores estabilidades química e térmica que o H₂O₂ (uma solução 70% aquosa de *t*BHP apresenta menos riscos que uma solução da mesma concentração de H₂O₂aq) e, por serem menos polares, as suas solubilidades em solventes/reagentes orgânicos pouco polares são maiores¹³. Uma possível desvantagem é a formação de álcoois como subprodutos (Tabela 1.1), que implica que o valor do epóxido formado seja dependente do processo da reciclagem, preço e procura do subproduto.

Tabela 1.1. Teor de oxigénio activo de diferentes oxidantes e respectivos subprodutos^{5, 13}.

Oxidante	Oxigénio activo (%, m/m)	Subproduto
O ₂	100	Nenhum ou H ₂ O
H ₂ O ₂ aq	14.1	H ₂ O
NaOCl	21.6	NaCl
CH ₃ CO ₃ H	21.1	CH ₃ CO ₂ H
<i>t</i> BHP	17.8	<i>t</i> BuOH
<i>N</i> -óxido- <i>N</i> -metilmorfolina (C ₅ H ₁₁ NO ₂)	13.7	C ₅ H ₁₁ NO
KHSO ₅	10.5	KHSO ₄
PhIO	7.3	PhI

Várias combinações de catalisadores metálicos e oxidantes têm vindo a ser usadas em diferentes transformações oxidativas de olefinas: epoxidação, clivagem oxidativa, carbonilação e oxidação alílica ^{22, 23}. A mais extensivamente estudada é a epoxidação de olefinas. Esta reacção produz epóxidos (Figura 1.1), moléculas que diferem dos éteres comuns por terem um anel que lhes confere elevada reactividade, razão pela qual são intermediários importantes na síntese de uma larga gama de compostos orgânicos ^{14, 24}. Existem processos de epoxidação catalítica de pequena e larga escalas, homogéneos, heterogéneos e biológicos ¹⁴. O interesse crescente neste tipo de reacções espelha-se no elevado número de patentes que existem. Na secção seguinte (1.2) destacam-se alguns processos industriais de epoxidação de olefinas.

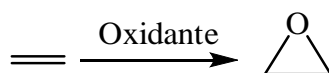


Figura 1.1. Representação simplificada da epoxidação de uma olefina (só a ligação dupla é apresentada para simplificação).

O uso de solventes “não-voláteis” alternativos aos solventes orgânicos voláteis comuns parece atractivo do ponto de vista ambiental se contribuir para a redução de contaminações de efluentes e emissões atmosféricas ²⁵. Nas reacções de oxidação o uso de um solvente pouco volátil tem vantagens acrescidas na medida em que pode evitar a formação de misturas explosivas na fase gasosa. Um solvente ideal é inócuo, pouco volátil, possui boa estabilidade química e térmica e pode ser recuperado de forma simples e eficiente ²⁶. Para além disso, o solvente pode ter um papel importante na reciclagem de um catalisador homogéneo em fase líquida ^{5, 27}. O uso alternativo de um catalisador heterogéneo, que à partida é mais facilmente recuperável (p. ex. por filtração), pode não ser viável economicamente devido a fenómenos de desactivação catalítica irreversível (lixiviação de espécies activas), degradação do suporte ou pobre desempenho catalítico (p. ex. suportar um catalisador homogéneo num material pode alterar a sua natureza química e actividade catalítica e introduzir limitações internas às transferências de massa) ²⁸. Seria vantajoso usar sistemas que associassem as vantagens da catálise homogénea, como elevadas actividades e selectividades, à fácil reciclagem de um catalisador heterogéneo.

As atenções têm vindo a recair sobre meios catalíticos bifásicos líquido-líquido, em que o catalisador está dissolvido numa fase imiscível com os produtos, permitindo que a

fase líquida contendo o catalisador homogéneo seja facilmente reciclada após a separação dos produtos da reacção ⁵. Neste contexto, a água, o dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂), os líquidos iónicos (LIs) e os hidrocarbonetos fluorados têm sido apontados como opções “verdes” ^{25, 27, 29}. A água é um solvente inócuo, abundante e barato, usado em processos industriais bifásicos com catalisadores à base de metais ^{5, 30, 31}. Contudo, alguns catalisadores reagem com a água para formar espécies inactivas/pouco activas ²⁶. Os solventes fluorados têm sido usados para dissolver complexos, mas para que estes sejam completamente solúveis os ligandos orgânicos são modificados com cadeias longas perfluoroalquilo ou são introduzidos grupos orgânicos (como o metileno) entre o heteroátomo do ligando do complexo e o primeiro grupo CF₂, o que minimiza o efeito da electronegatividade dos grupos CF₂ ^{27, 32, 33}. Por exemplo, para o caso de ligandos fosfina, podem ter-se ligandos substituídos (com cadeias fluoradas e os grupos *spacer*) como (F₁₃C₆CH₂CH₂)₃-P ou (C₆F₁₃Ph)₃-P.

No caso do SC-CO₂ evitam-se contaminações de solvente nos produtos da reacção e nos efluentes, mas as condições operatórias são exigentes (pressão e temperatura elevadas), traduzindo-se em requisitos especiais para os equipamentos e elevados custos operatórios. Com vista à reciclagem de catalisadores homogéneos, os LIs são solventes versáteis e promissores, como é referido na secção 1.3.

Se a escolha do meio reaccional e das características tecnológicas para um processo químico são importantes no que concerne à “sustentabilidade” de um processo químico, a utilização eficiente da energia não é menos relevante e está subjacente num dos princípios da Química Verde ³⁴. Neste sentido, o uso de radiação microondas como fonte de energia tem centrado atenções, e a sua aplicação a reacções químicas tem-se mostrado bastante vantajosa, existindo actualmente vários processos à escala piloto e industrial ^{35, 36}. Este método permite um aquecimento mais rápido. Face a isto, obtêm-se tempos de reacção mais baixos e maiores selectividades, como é referido na secção 1.4 ^{37, 38}.

1.2. Contexto histórico e industrial da epoxidação catalítica de olefinas

Os processos industriais de epoxidação de olefinas mais conhecidos e de maior escala englobam a epoxidação de etileno e a de propileno. Em 2009, a produção mundial

de óxido de etileno (EO) era ca. 19×10^6 t/ano com tendência a crescer 5% por ano, sendo a maior parte (ca. 75%) usada na produção de glicóis de etileno^{10, 39, 40}.

Embora não tão reactivo como o EO, estima-se que o óxido de propileno (PO) tenha uma produção anual de cerca de 6×10^6 t/ano, encontrando-se entre os cinquenta produtos químicos mais produzidos (em volume) do mundo^{8, 41, 42}. As aplicações de EO e PO são numerosas (ver Anexo II).

A produção industrial de EO e PO está historicamente ligada a um processo estequiométrico que envolve cloro, conhecido por processo de Cloridrinação ou *Chlorohydrin* (Figura 1.2)^{10, 42}. A reacção da olefina com o ácido hipocloroso (HOCl, produzido *in situ* por reacção da água com cloro) produz a cloridrina (2 isómeros no caso do propileno) e o ácido clorídrico. Seguidamente, dá-se a reacção da cloridrina com hidróxido de cálcio ou de sódio para formar o epóxido. As elevadas quantidades de cloro utilizado e o seu custo elevado tornam este processo pouco rentável. As perdas de cloro são na forma de CaCl_2 ou NaCl , produtos com baixo valor comercial. No caso do propileno, formam-se 40 toneladas de solução aquosa (5% m/m de CaCl_2) por tonelada de epóxido produzido¹.

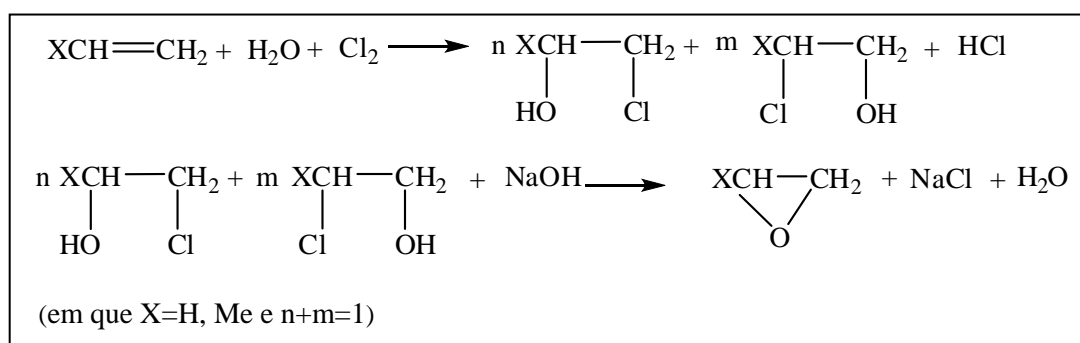


Figura 1.2. Reacção de epoxidação pelo processo *Chlorohydrin*¹⁰.

Este processo deixou de ser usado definitivamente para a produção do EO a partir do final dos anos 1960, com a introdução do processo de oxidação directa da olefina com ar ou oxigénio puro na presença de catalisadores de prata, metal com a capacidade de adsorver oxigénio dissociativamente, através de ligações relativamente fracas com o oxidante^{3, 42, 43}. O catalisador utilizado neste processo é um catalisador de prata suportado (10-20% m/m) em α -alumina com área específica baixa ($1-2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e dopado com metais alcalinos; a reacção dá-se num reactor de leito fixo a 200-250 °C e 10-22 bar^{14, 42, 44}. Trata-

se de um processo mais rentável, isento da formação de sais e incomparavelmente mais “verde” (com $E=0.3$, sem considerar os efluentes aquosos contaminados com subprodutos clorados) que o processo de Cloridrinação (com $E=5$, na mesma base de cálculo) ^{3, 42, 45}. Contudo, a adaptação deste processo catalítico à produção de PO não é viável devido às baixas selectividades (ocorrem reacções radiculares a temperaturas elevadas) ^{21, 42}. O processo de Cloridrinação continua a ser usado para produzir PO (cerca de 43% da capacidade mundialmente instalada em 2008) de forma integrada com a produção de cloro em larga escala; estes processos têm elevados consumos de energia ^{8, 10, 42, 46, 47}.

Um método alternativo e relativamente simples de epoxidação de olefinas consiste no uso de perácidos (reacção de Prilezhaev, conhecida desde 1908) (a, Figura 1.3) ^{48, 49}. No entanto, a implementação deste sistema reaccional à escala industrial não teve sucesso, devido aos elevados custos dos perácidos e por estes serem corrosivos (assim como os subprodutos). Trata-se de um método bastante usado à escala laboratorial.

Em 1965, Brill publicou um estudo sobre a epoxidação de olefinas com *t*BHP na presença de catalisadores homogéneos baseados em Mo, V, W, Zr e outros metais (b, Figura 1.3) ⁵⁰.

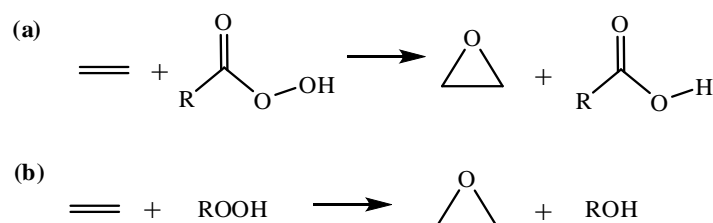


Figura 1.3. Epoxidação de olefinas (só a ligação dupla é apresentada para simplificação) com perácidos (a) ou hidroperóxidos de alquilo (b).

Os catalisadores metálicos de molibdénio foram os mais promissores em termos de actividade catalítica e selectividade em epóxido. Instigados por estas descobertas, Halcon e ARCO (*Atlantic Richfield*) formaram a Oxirane Corporation, de modo a explorar esta tecnologia com catalisadores de molibdénio para a produção de PO, designado processo Halcon ou ARCO ou Oxirane ^{8, 42, 45}. Em 2008, este processo abrangia cerca de 49% da produção mundial ⁴⁶.

A nível industrial, estão implementadas três variantes do Processo Oxirane, que diferem no hidroperóxido de alquilo usado como oxidante e, consequentemente, no álcool

obtido como subproduto (Figura 1.4)^{8, 42, 45}. O hidroperóxido de alquilo é sintetizado por oxidação do respectivo hidrocarboneto com O₂: isobutano, etilbenzeno (EB) ou cumeno nos casos de *t*BHP, hidroperóxido de etilbenzeno (EBHP) e hidroperóxido de cumeno (CHP), respectivamente, sendo os respectivos sub-produtos, *t*BuOH, 2-fenil-etanol e 2-fenil-propan-2-ol. O *t*BuOH pode ser desidratado a isobuteno ou, por reacção directa com metanol, ser convertido em éter metil-*terc*-butílico (MTBE), útil como aditivo da gasolina^{8, 10, 42}. O 2-fenil-etanol pode ser desidratado a estireno.

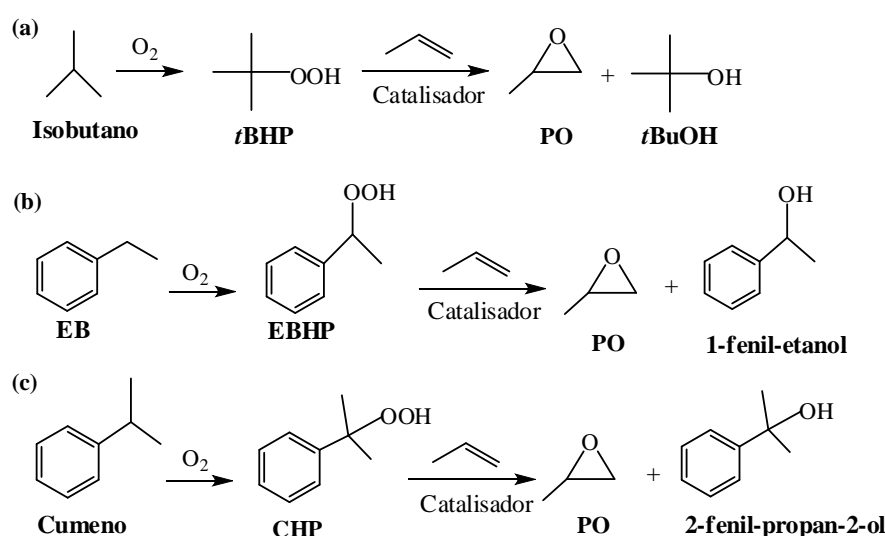


Figura 1.4. Processos industriais de epoxidação catalítica de propileno com hidroperóxidos de alquilo: **a** – *t*BHP; **b** - EBHP; **c** - CHP.

A *Shell* desenvolveu um processo de epoxidação do propileno com EBHP na presença de um catalisador suportado de Ti/SiO₂ (óxido de sílica que contém Ti com uma estrutura mesoporosa) com a vantagem de poder operar em reactor contínuo de leito fixo (b, Figura 1.4)^{5, 42, 45}. Encontram-se instaladas cinco unidades com uma capacidade global de 1100000 t/ano⁵¹. Um processo muito semelhante ao Oxirane foi implementado pela Sumitomo Chemical (2003) no Japão, em que o cumeno é transformado em CHP, posteriormente utilizado como oxidante na reacção do propileno na presença do catalisador Ti/SiO₂ (c, Figura 1.4)^{42, 52, 53}. Este processo apresenta vantagens importantes relativamente ao processo com EBHP: há aproveitamento do subproduto 2-fenil-2-

propanol que é convertido em cumeno por hidrogenação e, uma vez que o CHP é mais estável que o EBHP, pode ser produzido de uma forma mais selectiva, permitindo diminuir as perdas do ciclo fechado ^{8, 42}.

Desenvolvimentos mais recentes envolvem a produção de PO usando H_2O_2 como oxidante produzido num processo integrado ^{8, 46}. Os desempenhos catalíticos dos catalisadores homogéneos de molibdénio e dos catalisadores heterogéneos de Ti/SiO₂ são pobres quando o oxidante é uma solução aquosa de H_2O_2 , devido ao efeito negativo da água. Em meados dos anos 80, a Enichem descobriu o titanosilicato TS-1 (peneiro molecular com topologia MFI), um catalisador efectivo para a epoxidação de olefinas com H_2O_2 (30% aq.) ^{5, 42}. Embora o TS-1 tenha uma composição química similar à dos catalisadores suportados do tipo Ti/SiO₂ usados pela Shell, os desempenhos catalíticos destes materiais são bastante diferentes. O TS-1 é cristalino, microporoso e hidrofóbico, enquanto o Ti/SiO₂ é amorfo, micro/mesoporoso e hidrofílico ¹⁰. As diferenças de polaridade da superfície dos catalisadores induzem efeitos favoráveis de adsorção competitiva no caso do TS-1, eliminando a forte inibição da água observada para Ti/SiO₂. Face às dimensões dos poros do TS-1 (5.1×5.5 Å), o *t*BHP é uma molécula volumosa tendo em conta a presença simultânea das moléculas de substrato e de solventes dentro da estrutura porosa, junto dos centros activos ^{10, 45}.

A BASF e a Dow, após desenvolverem independentemente processos com H_2O_2 , decidiram unir esforços e implementaram no final de 2008, na Antuérpia, uma unidade com capacidade de produção de PO de 300000 t/ano. Neste processo, o H_2O_2 é produzido numa unidade integrada pelo processo da antraquinona numa mistura bifásica metanol/água (230000 t/ano) e a reacção de epoxidação dá-se num reactor de leito fixo usando como catalisador o TS-1 ^{8, 47, 54}. Uma das mais-valias deste processo consiste na redução da produção de resíduos aquosos em cerca de 75% e do consumo de energia em cerca de 35% ⁵¹. A integração das duas unidades promoveu um significativo decréscimo nos custos de transporte e, em geral, dos custos associados à produção do oxidante por economia de escala.

Uma tecnologia de epoxidação de propileno com H_2O_2 comparável (TS-1, metanol) foi desenvolvida por Evonik (antigamente Degussa), em cooperação com Udhe e licenciada para a SKC, que construiu uma planta com a capacidade de 100000 t/ano de PO em Ulsan, Coreia do Sul ^{8, 46, 55, 56}. O principal avanço nesta tecnologia foi a configuração

do reactor (reactor do tipo carcaça e tubos) que promove uma boa remoção do calor da reacção e que permite obter boas características de fluxo no reactor, contribuindo para a obtenção de elevadas selectividades para o PO. Além disso, nesta unidade efectua-se uma eficiente separação do propileno não convertido e do metanol do PO através de descompressão e destilação ⁵¹.

Existem numerosos produtos epóxido produzidos em menor escala para aplicações mais específicas. A biomassa vegetal constitui uma fonte de matéria-prima renovável, relativamente barata e abundante para produzir químicos de valor acrescentado ⁵⁷. Por exemplo, os óleos resinosos extraídos das árvores coníferas e os óleos essenciais obtidos a partir de citrinos são as fontes de terpenos que encontram aplicações importantes no sector da química fina ⁵⁷⁻⁵⁹. O limoneno é o monoterpene monocíclico mais abundante da natureza e constitui cerca de 90% do óleo da casca de laranja, um resíduo da indústria do sumo de fruta ⁶⁰. Os óxidos de limoneno (1,2-epoxi-p-ment-8-eno) são usados como diluentes reactivos em tratamentos com radiação UV ou como matéria-prima para uma larga variedade de produtos farmacêuticos, surfactantes, adesivos, fragrâncias e aditivos alimentares ^{59, 61, 62}. A terebentina, obtida também como um sub-produto das fábricas de papel, pode ser valorizada por destilação fraccionada de modo a obterem-se os seus principais constituintes, α -pineno e β -pineno puros ⁶⁰. Na sua constituição, a terebentina apresenta também o canfeno e careno ^{57, 58}. A oxidação de α -pineno conduz à formação do óxido de α -pineno que pode sofrer isomerização na presença de um catalisador ácido de Lewis, originando o aldeído canfolénico ⁶³. Este último é um intermediário usado para produzir aromas e fragrâncias, como a de madeira de sândalo (nome comercial *Santaliff®* da International Flavours & Fragrances Inc. ⁶⁴), e é também usado como aditivo na indústria farmacêutica ^{57, 58, 63, 65, 66}. Para além do óxido de α -pineno, também a verbenona, o verbenol, a cânfora e o epóxido do aldeído canfolénico podem ser formados a partir da oxidação de α -pineno e têm aplicações interessantes ^{60, 67, 68}.

A isomerização dos óxidos de 2-careno e de 3-careno forma álcoois alílicos e aldeídos usados em fragrâncias ^{57, 65}. Por seu lado, a isomerização do óxido de canfeno origina o aldeído correspondente, que, através da condensação aldólica, produz fragrâncias do tipo madeira de sândalo ⁵⁷. Os epóxidos de olefinas terminais como o 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano e 1,2-epoxidecano são usados como estabilizantes de hidrocarbonetos halogenados, como diluentes reactivos, modificadores de resinas ou em materiais de

revestimento ¹⁴. Podem ser também convertidos em hidroxiéteres, ingredientes importantes em cremes, loções e pomadas usados para aplicações cosméticas e farmacêuticas ¹⁴. O epoxiciclo-hexano, por seu lado, é útil como monómero para a polimerização e para a indústria de revestimentos; é também o precursor de compostos usados em pesticidas, farmacêuticos e perfumaria ¹⁴.

1.3. Líquidos iónicos

1.3.1. Propriedades dos líquidos iónicos

Os LIs são líquidos constituídos por catiões e aniões ⁶⁹⁻⁷¹. A baixa temperatura de fusão destes sais distingue-os dos compostos iónicos que evidenciam elevadas temperaturas de fusão (800 °C para NaCl) ⁷². Os LIs com temperatura de fusão abaixo da temperatura ambiente são conhecidos por *Room Temperature Ionic Liquid* (rtIL). São considerados *designer solvents*, porque as suas propriedades podem ser alteradas por simples modificações na combinação anião/catião, o que os torna versáteis para inúmeras aplicações, algumas das quais são referidas na secção seguinte (1.3.2).

A primeira referência a um LI remonta a 1914, altura em que foi descrito o nitrato de etilamónio, [EtNH₃]⁺NO₃⁻, um sal com ponto de fusão de 12 °C ⁷³. Esta descoberta não suscitou grande interesse naquela altura. Mais tarde, surgiram os cloroaluminatos de piridínio e de imidazólio, sensíveis à humidade e ao ar ^{73, 74}. Em 1992, foram sintetizados os LIs considerados de “2ª geração” por serem estáveis à humidade e ao ar, nomeadamente, sais de imidazólio contendo aniões BF₄⁻ e PF₆⁻ ⁷⁵. Actualmente, existem numerosas combinações de catiões e aniões, havendo uma larga gama de LIs comercializados ⁷⁶. Os LIs contendo catiões imidazólio continuam a ser os mais populares. Os substituintes nos catiões dos LIs são tipicamente cadeias alifáticas, mas podem conter grupos funcionais (p. ex. quirais), conferindo aos LIs propriedades específicas para determinadas aplicações ⁷⁷. Alguns dos aniões mais comuns são BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, [N(CF₃SO₂)₂]⁻ e [C(CF₃SO₂)₂]⁻.

Embora não seja linear, assume-se que para se formarem sais de baixo ponto de fusão, os catiões devem possuir as seguintes características: baixa simetria e interacções

fracas entre os iões (evitando a formação de uma estrutura cristalina regular) e uma boa distribuição de carga no catião ^{69, 78-81}. Estudos em que se variou o catião dos LIs, mantendo o anião comum, permitiram verificar algumas tendências do ponto de fusão: (i) diminui com o aumento do tamanho do catião e (ii) aumenta com o tamanho da cadeia alifática de substituintes ^{79, 82}.

Uma das características mais atractivas dos LIs é a baixa pressão de vapor, evitando os problemas associados às emissões de solventes orgânicos voláteis ⁷⁸. Apesar de serem considerados “não voláteis”, podem ser destilados a pressões baixas ⁸³ sem decomposição, uma vez que têm elevada estabilidade térmica, geralmente acima de 350 °C, ultrapassando a de muitos solventes orgânicos comuns ^{69, 84}. A miscibilidade do LI em água (e da água no LI) depende (i) da natureza do catião e dos grupos substituintes (o aumento da cadeia diminui a solubilidade em água) e especialmente (ii) do anião (Tabela 1.2) ^{82, 84-86}.

Tabela 1.2. Concentração da água em LIs armazenados em contacto com a água a 25 °C ⁸².

Líquido iónico	H ₂ O (ppm)	Líquido iónico	H ₂ O (ppm)
[bmim]Cl	Miscível	[bmim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	3280
[bmim]BF ₄	Miscível	[C ₆ mim]PF ₆	8837
[bmim]PF ₆	11700	[C ₈ mim]PF ₆	6666

Sais de imidazólio com aniões BF₄⁻, nitratos e trifluoroacetatos tendem a ser mais polares que os de PF₆⁻ e [N(CF₃SO₂)₂]⁻ ⁸⁴. As estruturas do catião e (principalmente) do anião influenciam a massa volúmica dos LIs (maior que a da água) ^{71, 80, 82} e estes são, geralmente, mais viscosos que a maioria dos solventes convencionais ^{69, 80, 82}. Algumas propriedades de LIs que possuem o catião 1-butil-3-metilimidazólio combinado com diferentes aniões estão registadas na Tabela 1.3.

Tabela 1.3. Propriedades dos LIs com o catião 1-butil-3-metilimidazólio.

Anião	Ponto de fusão (°C)	Massa volúmica (g.cm ⁻³)	Viscosidade (mPa.s)	Condutividade eléctrica (S m ⁻¹)
BF ₄ ⁻	-82	1.17 (30 °C)	233 (30 °C)	0.173 (25 °C)
PF ₆ ⁻	-61	1.37 (30 °C)	312 (30 °C)	0.146 (25 °C)
CF ₃ SO ₃ ⁻	16	1.290 (20 °C)	90 (20 °C)	0.37 (20 °C)
CF ₃ CO ₂ ⁻	-50	1.209 (21 °C)	73 (20 °C)	0.32 (20 °C)
[N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-4	1.429 (19 °C)	52 (20 °C)	0.39 (20 °C)

1.3.2. Aplicações dos líquidos iónicos

Os LIs podem ser aplicados em diversas áreas ⁸⁷⁻⁸⁹: Química, Biotecnologia, Energia (em dispositivos ou processos para a produção, armazenamento e uso eficiente da energia), entre outras. Alguns dos exemplos de aplicações à escala piloto e industrial encontram-se listadas na Tabela 1.4. Os LIs podem solubilizar gases, tornando-os interessantes para a sua separação selectiva de gases ^{90, 91}. A baixa volatilidade evita a contaminação das correntes gasosas, o que representa uma vantagem sobre os solventes convencionais e a sua elevada estabilidade térmica permite separações a temperaturas elevadas.

As baixas pressões de vapor e as elevadas massas volúmicas tornam os LIs solventes interessantes para processos de extracção líquido-líquido, podendo substituir solventes orgânicos comuns (voláteis, tóxicos e inflamáveis) na separação de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) de misturas de hidrocarbonetos alifáticos de C₄ a C₁₀ ⁹⁰. A separação de produtos químicos pouco voláteis dos LIs pode ser conseguida através do uso de SC-CO₂, como solvente “verde” alternativo aos solventes orgânicos comuns ^{73, 92, 93}, ou por destilação (compatível com a elevada estabilidade térmica e baixas pressões de vapor dos LIs).

Tabela 1.4. Aplicações industriais (e à escala piloto) de LIs ^{78, 94, 95}.

Empresa	Processo	Função do LI
BASF	Limpeza de ácidos	Auxiliar ^[a]
	Extracção líquido-líquido	Solvente
	Reacções de clorinação	Solvente
	Destilação extractiva	Destrói azéotropos (“entrainer”)
IFP	Dimerização de olefinas	Solvente/co-catalisador
Degussa	Reacções de hidroxilação	Solvente
	Produção de tintas	Aditivo: estabiliza os pigmentos
Arkema	Reacções de fluorinação	Solvente
Chevron Phillips	Oligomerização de olefinas	Catalisador
Scionix	Electrorevestimento de crómio	Electrólito
Eli Lilly	Clivagem de éteres	Catalisador
Air products	Armazenamento de gases	Suporte líquido que dissolve os gases
Iolitec/Wandres	Limpeza de superfícies	Aditivo: agente limpeza; antiestático
Linde	Compressão de gases	Líquido pistão

[a] no reactor é introduzido um precursor do LI que, ao reagir com o ácido, origina o LI (sistema bifásico), facilitando a separação.

Alguns LIs são imiscíveis com água, possibilitando a formação de sistemas trifásicos ou meios de separação alternativos. Aplicações bastante úteis envolvem o processamento de polímeros naturais como a celulose, lenhocolose e quitina ⁹⁶ e a separação de moléculas biológicas, como a penicilina ⁹⁷ e o antibiótico eritromicina-A ⁹⁸.

O uso de LIs com biocatalisadores pode apresentar vantagens face aos solventes orgânicos ^{99, 100}. Por exemplo, enzimas compatíveis com os LIs, como as lipases, sofrem desactivação em solventes orgânicos como o metanol ou DMF ¹⁰¹. Os LIs podem dissolver catalisadores homogêneos e, ao mesmo tempo, serem imiscíveis com produtos da reacção, formando sistemas bifásicos. Estes sistemas reaccionais são interessantes na medida em

que os produtos podem ser separados por decantação e a fase do LI/catalisador poder ser reutilizada sucessivas vezes.

Apesar das aplicações versáteis, inovadoras e promissoras dos LIs em processos catalíticos, a comercialização de tecnologias à base de LIs/catalisadores é particularmente lenta^{78, 94, 102-105}. Tal pode dever-se em parte aos preços elevados dos LIs e/ou à informação insuficiente acerca das suas toxicidade e estabilidade^{88, 106}. Além disso, o “scale up” da síntese dos LIs e a pureza destes solventes podem constituir barreiras à implementação de processos com LIs (p. ex. a presença de impurezas como halogenetos, metais, bases podem alterar as propriedades dos LIs e/ou participar indesejavelmente nas reacções químicas)^{78, 84}. Do ponto de vista prático é fundamental que a recuperação/reutilização do catalisador/LI seja fácil e eficiente.

Os LIs têm sido usados com sucesso em reacções catalíticas de diferentes tipos, ex. hidrogenações¹⁰³, hidroformilações^{26, 103}, oxidações¹⁰⁷, isomerizações²⁶, reacções de Heck^{69, 103}, dimerizações e oligomerizações^{26, 69}, reacções de Diels-Alder²⁶, reacções de Friedel-Crafts²⁶ e biotransformações¹⁰⁰. Dependendo das propriedades coordenantes do anião e da reactividade do catião, o LI pode ser considerado como um solvente inerte, como ligando ou precursor dos ligandos, co-catalisador ou como catalisador¹⁰⁸. De entre estes, os sistemas de oxidação catalítica baseados em LIs têm vindo a atrair cada vez mais a atenção, principalmente devido à estabilidade química dos LIs em meio oxidante e à importância destas reacções^{107, 109}.

Artigos de revisão de reacções de oxidação catalítica em LIs referem-se a reacções de vários substratos (alcanos, álcoois, olefinas, aldeídos, compostos azotados ou com enxofre) na presença de complexos metálicos (Re, Mo, Cu, W, Pd, Ru)^{107, 110}. Os primeiros estudos relativos ao uso de LIs em reacções oxidativas catalíticas com metais de transição surgiram em 2000, quando um complexo salen de manganês(III) (complexo de Jacobsen) foi aplicado na epoxidação assimétrica de derivados de 2-dimetil-benzopirano com NaOCl como oxidante na presença de uma mistura de [bmim]PF₆ e CH₂Cl₂ como solvente¹¹¹; as reacções foram mais rápidas na presença de LI (relativamente à reacção só com CH₂Cl₂), mas observou-se perda de actividade catalítica para a mistura LI/catalisador usada, devido à decomposição do catalisador. Usando a mesma mistura de solventes ([bmim]PF₆ e CH₂Cl₂), a reciclagem foi mais eficiente para a epoxidação do estireno com PhIO(OAc)₂ na presença de porfirinas de manganês¹¹². Owens e Abu-Omar investigaram

a epoxidação de olefinas e álcoois alílicos com MTO e H_2O_2 na presença de $[\text{bmim}]\text{BF}_4$: o LI promoveu a formação de um sistema homogéneo com H_2O_2 ureia, ao contrário do observado para solventes orgânicos resultando em elevados rendimentos de epóxido (>95%) para quase todos os substratos que investigaram¹¹³.

Yamaguchi *et al.* usaram o conceito *SILP* (*Supported Ionic Liquid Phase*) para o caso de uma superfície de sílica modificada com um LI contendo um complexo $[\{\text{W}(=\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$; este material compósito é um catalisador heterogéneo de epoxidação com H_2O_2 como oxidante em MeCN¹¹⁴. A actividade catalítica (rendimentos de epóxido até 99%) foi comparável à do complexo homogéneo e foi possível uma recuperação fácil do catalisador por simples filtração que permitiu reutilizar o catalisador três vezes sem perdas de actividade e selectividade. Em 2007, foi descrito um sistema de epoxidação de olefinas com H_2O_2 na presença de $[\text{bmim}]_4[\text{W}_{10}\text{O}_{23}]$ e usando $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ como solvente, dando elevados rendimentos de epóxidos e possibilitando a reciclagem do sistema catalítico sem perda significativa de actividade¹¹⁵.

Os resultados de estudos publicados sobre a epoxidação de olefinas na presença de complexos de molibdénio em LIs encontram-se resumidos na Tabela 1.5. O primeiro trabalho remonta a 2004, quando Valente *et al* exploraram sistemas de epoxidação de *cis*-cicloocteno (Cy) com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ na presença de complexos de dioxomolibdénio neutros do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$ ($\text{X} \in \{\text{Me}, \text{Cl}\}$ e $\text{L} = \text{N}, \text{N-p-tolil-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno}$) e de um complexo iónico $[\text{MoO}_2\text{CIL}]\text{BF}_4$, usando seis LIs diferentes (1 da Tabela 1.5). A reacção catalítica foi mais rápida para o sistema catalítico $[\text{MoO}_2\text{Me}_2\text{L}]/[\text{bmim}][\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$, mas os melhores resultados em termos de reciclagem do catalisador (baseado na variação da velocidade da reacção catalítica em sucessivas reutilizações) foram obtidos para o sistema $[\text{MoO}_2\text{CIL}]\text{BF}_4/[\text{bmim}][\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$. Tal foi justificado, em parte, pelas maiores perdas de catalisador observadas no processo de extracção com *n*-hexano para o complexo neutro do que para $[\text{MoO}_2\text{CIL}]\text{BF}_4$ (confirmadas por análises ICP-OES do LI): perda de cerca de 26% de espécies Mo para o complexo $[\text{MoO}_2\text{Me}_2\text{L}]$ (após dois *batch*) e de cerca de 10% para o complexo iónico (após três *batch*).

A presença de água no sistema catalítico e a solubilidade do catalisador no LI são factores importantes em reacções de epoxidação com complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$, em que $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ ($\text{X} \in \{\text{Me}, \text{Cl}\}$ e $\text{R} \in \{\text{Me}, \text{H}\}$) são os precursores dos catalisadores, usando $t\text{BHP}$ como oxidante a 55 °C (2 da Tabela 1.5). À semelhança do caso 1 da Tabela

1.5, os melhores resultados foram observados para o [bmim][N(CF₃SO₂)₂]. Tal pode dever-se ao facto de este LI ter um carácter mais hidrofóbico que os restantes LIs testados e, consequentemente, possuir menor quantidade de água (Tabela 1.2) ⁸². De facto e, confirmando o efeito da água, a secagem prévia deste LI melhorou a actividade catalítica do sistema [CpMo(CO)₃Cl]/[bmim][N(CF₃SO₂)₂], em que Cp= η^5 -C₅H₅. Se com este LI (sem ser previamente seco) se observou uma diminuição de actividade (baseada na variação da velocidade da reacção catalítica) em dois *batch* consecutivos após extracção dos compostos orgânicos da fase do LI com *n*-hexano, a reciclagem do [CpMo(CO)₃Me] dissolvido na mistura de LIs, [bmim]PF₆/[bmim][N(CF₃SO₂)₂] (1:4 v/v), foi eficiente em três reutilizações sucessivas. A presença de [bmim]PF₆ pode ter contribuído para o aumento da solubilidade do complexo na fase dos LIs, diminuindo as limitações à transferência de massa e/ou facilitando o processo de extracção (não se verificaram perdas significativas de complexo após os três ensaios consecutivos quando se usou a mistura de LIs). No entanto, o uso de uma razão de volumes de [bmim]PF₆/[bmim][N(CF₃SO₂)₂] maior que 4:1 resultou na diminuição da selectividade, devido à abertura do anel epóxido, promovida pela presença de HF e/ou água no LI.

Os estudos sobre o uso de LIs em reacções de epoxidação estenderam-se a vários complexos de molibdénio, mononucleares neutros ou iónicos e diméricos (Tabela 1.5). Destacam-se sistemas em que houve uma melhoria da eficiência da reacção catalítica como consequência da presença de LIs relativamente às mesmas reacções sem solventes ou com solventes orgânicos. A dissolução de complexos tiocianatodioxomolibdénio (VI) em [bmpy]BF₄ contendo *t*BHP_{dec} originou melhores resultados catalíticos (destacando-se o complexo [{MoO₂(NCS)₂L}₂(μ -O)], em que L=4,4'-di-*terc*-butil-2,2'-bipiridina), que a reacção efectuada sem LI e as misturas catalisador/LI foram facilmente reutilizadas sem perda de actividade catalítica (3 da Tabela 1.5). Similarmente, a reciclagem de sistemas catalíticos com complexos [MoO₂Cl₂L], em que L são diferentes ligandos bipiridina substituídos com grupos etoxi- ou metoxycarbonilo (4 da Tabela 1.5), foi facilitada e mais eficiente relativamente à situação sem solvente ¹¹⁶.

Mais recentemente, num estudo sobre a epoxidação de Cy na presença de complexo iónico do tipo [MoO₂Cl{HC(bim)₃}]Y, em que HC(bim)₃= tris(benzimidazolil)metano e Y= Cl⁻, BF₄⁻ ou PF₆⁻, dissolvido em diferentes LIs, foi mais uma vez notória a dependência do desempenho catalítico com a solubilidade do catalisador (5 da Tabela 1.5). De entre os

12 sistemas catalíticos estudados, usando $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ como oxidante, os sistemas $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(\text{bim})_3\}]\text{Cl}$ em $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ ou $[\text{bmpy}]\text{PF}_6$ foram os mais interessantes em termos de velocidade de reacção e eficiência da reciclagem: a conversão de Cy às 24 h, a 55 °C, para os *batch* 1 e *batch* 2 foram 91% e 89% para $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ e 94% e 87% para $[\text{bmpy}]\text{PF}_6$, respectivamente. A substituição de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ por $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ ou $\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ resultou no decréscimo da velocidade da reacção. Para eliminar o efeito da água, usou-se $\text{H}_2\text{O}_2\text{ureia}$: num primeiro ciclo, a conversão foi similar à obtida com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, mas num segundo ciclo houve uma perda acentuada de actividade catalítica, talvez devido à decomposição do catalisador provocada pela presença de água (formada na reacção do H_2O_2).

Resultados excepcionais foram obtidos para sistemas catalíticos de complexos tricarbonilo de molibdénio com um anel ciclopentadienilo e uma ponte ansa (estabelecida entre o metal e o anel Cp) em LIs. Os sistemas catalíticos puderam ser reciclados sem perda significativa de actividade catalítica: para o complexo com uma ponte ansa não substituída foi possível obter um TOF de $44000 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1}\text{h}^{-1}$ para a reacção do Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, a 55 °C, o maior valor registado até agora para catalisadores de epoxidação, quer em solventes orgânicos, quer em LIs. Outros casos de sucesso, em termos de reciclagem em LIs, dizem respeito a complexos iónicos $[\text{MoO}_2(\text{L})]\text{Y}$ (em que $\text{Y} = \text{Na}^+$ ou NBU^+ e L um ligando tridentado, é uma base de Schiff sulfonada) e a complexos metálicos comerciais (ex. MoO_3) (7-8 da Tabela 1.5).

A presença de LI para sistemas com $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_b]$, em que é L é um ligando bipy substituído com grupos metilo ($b=1$) ou é um ligando monodentado óxido de fosfina ($b=2$) (9,11 da Tabela 1.5) teve um efeito negativo na actividade catalítica. O decréscimo na actividade relativamente à situação sem solvente foi mais acentuado para a reacção em que o catalisador era $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}]$, com Cp' = anel ciclopentadienilo substituído com um grupo volumoso (10 da Tabela 1.5).

A escolha do sistema catalisador/oxidante/LI para uma determinada reacção química alvo terá reflexos no processo de recuperação da mistura catalisador/LI e sua posterior reutilização. Mesmo quando os produtos desejados são pouco solúveis no LI de tal forma que podem ser separados por decantação simples, poderá ser necessário aumentar a eficácia da separação do produto (p. ex. se o seu custo for elevado e/ou se se degradar com o aumento do tempo de residência). No caso de os produtos desejados serem voláteis ou pouco voláteis mas termicamente estáveis, o recurso a processos de destilação reactiva

poderá ser atractivo. Quando os produtos são pouco voláteis e com estabilidade térmica bastante limitada o processo de extracção líquido-líquido poderá ser mais atractivo (em termos de custos operatórios) que a destilação a pressões muito baixas. A extracção líquido-líquido implicará o uso de solventes, mas se estes forem “verdes” e eficientemente recuperados/reutilizados, à semelhança da mistura catalisador/LI, estes processos não perdem interesse. No caso de sistemas bifásicos líquido-líquido, a reacção catalítica é por vezes mais lenta que no caso de sistemas homogéneos, o que pode ser atribuído a limitações de transferência de massa, o que nem sempre é discutido nos estudos publicados. O uso de métodos de aquecimento da mistura reaccional mais eficientes pode compensar, em parte, estas limitações. O aquecimento por microondas pode melhorar significativamente a velocidade de reacções químicas; este assunto é abordado na secção seguinte (1.4). Por outro lado, quando a presença da água no meio reaccional causa a decomposição do catalisador são necessários cuidados acrescidos para aumentar o tempo de vida do catalisador e que provavelmente se traduzirão em custos acrescidos para o processo catalítico: a escolha de LIs hidrofóbicos poderá ser preferível nestes casos, como o [bmim][N(CF₃SO₂)₂].

Tabela 1.5. Reacções de epoxidação catalítica de olefinas envolvendo complexos de molibdénio em LIIs.

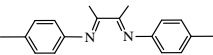
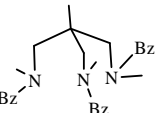
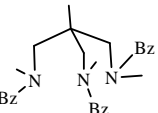

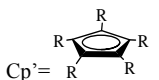


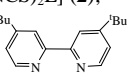

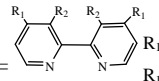
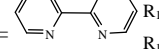

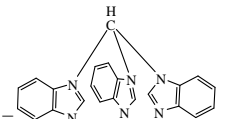
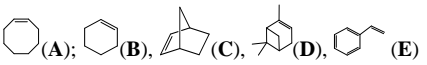
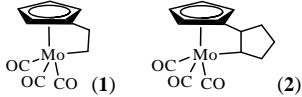
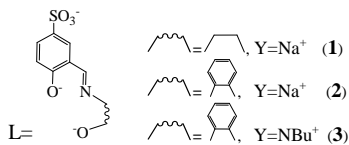
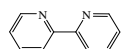

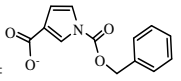
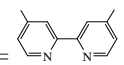
	Complexos/ligandos	Sistema reaccional	Resultados	Ref.
1	<p>[MoO₂X₂L]:</p> <p>X= Cl (1), Me (2); L=  DAB</p> <p></p> <p>[MoO₂ClL]BF₄ (3), L= </p>	<p>; <i>t</i>BHP_{dec}; SS, DCE, [bmim]PF₆,</p> <p>[bmim][N(CF₃SO₂)₂], [C8mim]PF₆,</p> <p>[bdmim][N(CF₃SO₂)₂], [C₅O₂mim]PF₆, [(d-h)₂dmg]PF₆;</p> <p>55 °C ou 35 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: 2/LI/55 °C - 2 <i>batch</i>- actividade ↓ ;</p> <p>3/ ([bmim]PF₆ ou [bmim][N(CF₃SO₂)₂])/55°C- 3 <i>batch</i>- actividade ↓ no 2º <i>batch</i> e mantém-se no 3º <i>batch</i>.</p> <p>▪ ResultCat: (1 ou 2)/(SS ou DCE) /55 °C -100% rend. ep., 30 h;</p> <p>2/[bmim][N(CF₃SO₂)₂]/55°C-96% rend. ep., 30 h.</p>	117
2	<p></p> <p>Cp* = </p> <p>[Cp*Mo(CO)₃X]: X=Me: R=H (1), R=Me (2)</p> <p>X=Cl: R=H (3), R=Me (4)</p> <p>[Cp*MoO₂X] : X=Cl, R=H (5)</p>	<p>; <i>t</i>BHP_{dec}; N₂; SS, [bmim][N(CF₃SO₂)₂],</p> <p>[bmim]BF₄, [bmim]PF₆, [C8mim]BF₄; 55 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: 1/[bmim] [N(CF₃SO₂)₂]/[bmim]PF₆ (4:1 v/v), 3 <i>batch</i> - actividade ≅.</p> <p>▪ ResultCat: 1,3/SS - 100% rend. epóxido, 4 h;</p> <p>3/[bmim] [N(CF₃SO₂)₂], não seco -58% rend. ep., 4 h;</p> <p>3/[bmim] [N(CF₃SO₂)₂], seco/N₂-100% rend. ep., 4 h.</p>	118
3	<p>[MoO₂(NCS)₄](PPh₄)₂ (1); [MoO₂(NCS)₂L] (2);</p> <p>[{MoO₂(NCS)₂L}₂(μ-O)] (3) L= </p> <p>di-Bu-bipy</p>	<p>; <i>t</i>BHP_{dec} ou <i>t</i>BHP_{aq}; SS, [bmpy]BF₄, [bmpy]PF₆;</p> <p>55 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: 1 ou 2 ou 3/[bmpy]BF₄ / <i>t</i>BHP_{dec}-2 <i>batch</i> - actividade ↑.</p> <p>▪ ResultCat: 3/<i>t</i>BHP_{dec} /SS -60% rend.ep., 24 h;</p> <p>3/<i>t</i>BHP_{dec}/[bmpy]BF₄- 79% rend. ep. , 24 h.</p>	119
4	<p>[MoO₂X₂L]: X=Cl,</p> <p> bipy</p> <p>R₁=COOMe , R₂=H(1); R₁=H, R₂=COOMe (2)</p> <p>L= </p> <p>R₁=COOEt, R₂=H (3); R₁=H, R₂=COOEt (4)</p>	<p>; <i>t</i>BHP_{dec}; SS, [bmim] [N(CF₃SO₂)₂], [bmim]PF₆,</p> <p>[bmim]BF₄ , [C₈mim]PF₆; 55 °C ou t.a..</p>	<p>▪ ReciclCat: 2/[bmim] [N(CF₃SO₂)₂]/t.a. - 3 <i>batch</i>- actividade ≅.</p> <p>▪ ResultCat: (1-4)/SS/55 °C - 100% rend. ep., 10 min.</p> <p>2/[bmim][N(CF₃SO₂)₂] /t.a. - >95% rend. ep., 24 h.</p>	116
5	<p>[MoO₂Cl(L)]Y, Y=Cl⁻ (1), BF₄⁻ (2), PF₆⁻ (3)</p> <p></p> <p>Tpm</p>	<p></p> <p><i>t</i>BHP_{dec}, <i>t</i>BHP_{aq}, H₂O₂ (aq. ou ureia); SS, DCE,</p> <p>[bmim]BF₄, [bmpy]PF₆, [bmim]PF₆, [bmpy]BF₄; 55 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: 1/A/<i>t</i>BHP_{dec} /(SS ou [bmim]PF₆) - 2 <i>batch</i>- actividade ≅.</p> <p>▪ ResultCat: 1/A/<i>t</i>BHP_{dec}/[bmpy]PF₆ - 94% rend. ep., 24 h;</p> <p>2/A/<i>t</i>BHP_{dec}/DCE - 98% rend. ep., 24 h.</p>	120

Tabela 1.5. Conclusão.

6	 <p>(1) (2)</p>	<p>(A), (B), (C); <i>t</i>BHP_{dec}; [bmim][N(CF₃SO₂)₂], [bmim]PF₆, [bmim]BF₄, [C₈mim]PF₆; t.a.</p>	<p>▪ ReciclCat: 2/A/[bmim][N(CF₃SO₂)₂]: 3 <i>batch</i> - actividade ↓ (para 80%). ▪ ResultCat: 1/A/[bmim][N(CF₃SO₂)₂], 2/A/[bmim][N(CF₃SO₂)₂] 2/A/[C₈mim]PF₆ - 100% rend. ep, 4 h.</p>	121
7	<p>[MoO₂(L)]Y</p>  <p>L=</p>	<p>(1), (2), (3) Y=Na⁺ (1) Y=Na⁺ (2) Y=NBu⁺ (3)</p> <p>[bmim][N(CF₃SO₂)₂], [bmim](CF₃SO₃), [emim](CH₃C₆H₄SO₃); 55 ou 80 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: 2/ <i>t</i>BHP_{dec} / [bmim][N(CF₃SO₂)₂]/ 55°C- 3 <i>batch</i> - actividade ≡. ▪ ResultCat: 3 ou 5/ <i>t</i>BHP_{dec} / [bmim][N(CF₃SO₂)₂]/55 °C - 62% rend. ep., 4.5 h.</p>	122
8	<p>[MoO₃] (1), [Mo₂O₇(NH₄)₂] (2) [MoO(O₂)L] (3) L=  bipy</p>	<p>(1), (2), (3) H₂O₂ (aq.ou ureia); MeOH, H₂O, CH₂Cl₂, [bmim]PF₆; 60 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: 1 ou 2/ H₂O₂ureia /LI, 2 <i>batch</i>– actividade ≡. ▪ ResultCat: 1 ou 2 ou 3/ H₂O₂ureia /LI- 90% rend. ep., 18 h.</p>	123, 124
9	<p>[MoO₂Cl₂L₂]: X=Cl, L= OP(Et)Ph₂</p>	<p>(1), (2), (3) <i>t</i>BHP_{dec}; SS, [bmpy]BF₄; 55 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: [bmpy]BF₄ - 2 <i>batch</i> - actividade ↓, selectividade ep. ↑. ▪ ResultCat: SS - 86% rend. ep., 10 min; [bmpy]BF₄ - 58% rend. ep., 24 h.</p>	125
10	<p>[Cp'Mo(CO)₃Me]</p>  <p>Cp'=  R, R=</p>	<p>(1), (2), (3) <i>t</i>BHP_{dec}; SS, CHCl₃, tolueno, MeOH, [bmim]BF₄; 27 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: [bmim]BF₄-2 <i>batch</i> - actividade ↓. ▪ ResultCat: SS -73% rend ep., 24 h; [bmim]BF₄- 9% rend. ep., 24 h</p>	126
11	<p>[MoO₂Cl₂L] , L=  bipy</p>	<p>(1), (2), (3) <i>t</i>BHP_{dec}; SS, [bmim][N(CF₃SO₂)₂],[bmim]PF₆, [bmim]BF₄ , [C₈mim]PF₆; 55 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: n. exp. ▪ ResultCat: SS - 95% rend. ep., 24 h; [bmim][N(CF₃SO₂)₂] - 43% rend. ep., 24 h.</p>	127

Legenda: **ReciclCat**= Reciclagem da mistura catalisador/LI (ciclos de lavagem com n-hexano, centrifugação e decantação da fase orgânica). **ResultCat**= resultados catalíticos que se destacam no trabalho em questão. **n. exp.**= item não explorado no trabalho. **SS**= ensaio realizado sem adição de solvente. ↑ = valor aumenta; ↓ = valor diminui; ≡ = valor mantém-se. **Rend. ep.**= rendimento em epóxido.

1.4. Aquecimento de meios reaccionais por microondas

1.4.1. Aquecimento por microondas *versus* aquecimento convencional

O aquecimento convencional de misturas reaccionais dá-se por condução e convecção (usando, por exemplo, um óleo aquecido)^{128, 129}. Enquanto que, no caso do aquecimento por MO, a transferência de energia na forma de calor ocorre no seio do líquido que absorve a radiação, no caso do aquecimento convencional ocorre primeiramente o aquecimento das paredes do vaso reaccional (a velocidade de aquecimento depende da condutividade térmica do material constituinte das paredes do vaso) e só depois a mistura reaccional, com o aumento da temperatura a dar-se do exterior para o interior. O aquecimento convencional é menos eficiente/mais lento¹³⁰ e o sobreaquecimento pode causar a decomposição de compostos químicos da mistura¹³¹. Desde que o material do vaso onde se encontra a mistura a aquecer seja “transparente” à radiação microondas (ex. teflon, quartzo ou borossilicato), esta atravessa as paredes e dá-se um aquecimento instantâneo/rápido da mistura.

A eficiência da conversão de energia microondas em energia calorífica num determinado meio, a uma determinada temperatura e frequência, pode ser avaliada através da tangente de perdas ($\tan \delta$), dada pela seguinte expressão:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon}{\epsilon'}$$

em que ϵ é a permissividade relativa (ou constante dielétrica), uma medida da capacidade da molécula (ou conjunto de moléculas) ser polarizada por um campo eléctrico, e ϵ' é o factor de perdas dieléctricas, valor que reflecte a eficiência com que a radiação electromagnética é transformada em calor^{131, 132}. Um meio reaccional com $\tan \delta$ elevado promove uma absorção eficiente da radiação MO e, consequentemente, um rápido aquecimento (para o ar, $\tan \delta = \text{zero}$). Com o aumento da frequência da radiação, ϵ' atinge um máximo, enquanto ϵ diminui^{133, 134}. Para uma determinada frequência, a $\tan \delta$ e ϵ' da água e da maioria dos compostos orgânicos diminuem com o aumento da temperatura¹³⁴. Para além da frequência da radiação e da temperatura, $\tan \delta$ depende também do estado físico e da composição química da mistura^{135, 136}. A água é aquecida pelo mecanismo de

polarização dipolar ¹³⁶. Soluções aquosas de NaCl são aquecidas mais rapidamente que a água pura, através de dois mecanismos, polarização dipolar e condução iónica; soluções mais concentradas aquecem mais rapidamente ¹³⁶. No entanto, a velocidade de aquecimento não é só função de $\tan \delta$, mas também do calor específico, da emissividade, da geometria e do volume da mistura reaccional ¹³⁰.

1.4.2. Efeitos do aquecimento por microondas

A interpretação dos efeitos benéficos das MO nem sempre é consensual, o que se pode dever, em parte, a dificuldades inerentes à medida da temperatura do meio reaccional e a consequentes comparações e conclusões erradas ¹³⁷. Existe quem defenda que, para além dos “efeitos térmicos” (ex. variação e distribuição da temperatura), existem “efeitos não térmicos” ou “efeitos específicos”. Segundo alguns cientistas os “efeitos específicos” traduzem-se em alterações dos parâmetros da equação de Arrhenius, como o factor pré exponencial A (frequência das colisões entre moléculas que têm a orientação correcta para a reacção ocorrer) e a energia de activação ^{131, 138-140}. No entanto, num estudo em que se compararam reacções químicas, usando os dois métodos de aquecimento, com controlo preciso da temperatura e em condições de agitação adequadas, as cinéticas eram muito semelhantes ¹³⁷.

A elevação da velocidade de aquecimento com MO aumenta a velocidade da reacção química. É possível efectuar um aquecimento selectivo quando existem diferenças de propriedades dieléctricas das substâncias da mistura ^{129, 134}. No caso de processos catalíticos heterogéneos sólido-líquido, se o catalisador absorver fortemente a radiação MO e o solvente possuir baixo $\tan \delta$ é possível que a temperatura na superfície do catalisador seja superior à temperatura do líquido envolvente, acelerando a velocidade da reacção catalítica heterogénea e evitando as reacções (homogéneas) no seio do líquido ¹⁴¹⁻¹⁴³.

1.4.3. Aplicações de microondas como meio de aquecimento alternativo

A utilização do método de aquecimento por MO foi alargada a vários domínios científicos (Tabela 1.6) desde os primeiros trabalhos de Gedye e de Guiguere em 1986 que, independentemente, relataram o aumento da velocidade de reacções químicas (ex. oxidação do tolueno), realizadas em sistema fechado, com solventes e num forno microondas doméstico¹³³. Associada a esta evolução surgiu a necessidade de um controlo mais eficiente da temperatura e da pressão. Os fornos de MO actuais permitem a agitação magnética e a possibilidade de regular a pressão e a temperatura por variação da potência³⁸.

Tabela 1.6. Exemplos de aplicação do método de aquecimento por MO.

Aplicação	Ref.
Síntese de líquidos iónicos	144, 145
Síntese de complexos metálicos	146, 147
Catálise com metais de transição	130, 148
Organocatálise	149
Fotoquímica	150, 151
Radioquímica	152, 153
Síntese de proteínas	154, 155
Química medicinal/Descoberta de medicamentos	156, 157

Uma vez que o aquecimento dieléctrico é directo e efectivo quando a matriz contém moléculas polares ou iões, o uso de solvente não é essencial para a condução de calor. Assim, o aquecimento por MO pode ser vantajoso para a realização de reacções sem solvente, um grande passo a caminho de processos mais limpos, substituindo reacções onde o solvente geralmente está presente em grandes quantidades (e/ou é tóxico), exigindo grande quantidade de energia para efectuar o aquecimento da mistura e um investimento acrescido no que respeita os processos de separação e purificação dos produtos reaccionais

¹³⁹. Muitas vezes, as elevadas selectividades resultam da maior velocidade das reacções efectuadas sem solvente ^{139, 158}.

Os efeitos do aquecimento por MO na velocidade das reacções químicas são particularmente acentuados quando estas envolvem LIs, devido ao carácter iónico destes que lhes permite absorver eficientemente a radiação MO ^{159, 160}. São os casos de sínteses dos próprios LIs ¹⁴⁵ e de reacções químicas onde os LIs são utilizados como solvente, co-solvente, catalisador e/ou aditivo ^{128, 161}. Além disso, a combinação de microondas e ultrasons (US) pode trazer vantagens adicionais: p. ex. a hidrazinólise do salicilato de metilo originou 84% de rendimento do produto desejado em 40 segundos quando sujeito à irradiação simultânea de US e MO, enquanto que, com o uso isolado de ultrasons ou de microondas, eram necessários tempos de reacção de 1.5 h e 18 min, para se atingirem rendimentos de 79 e 80 %, respectivamente ¹⁶². Tal foi explicado com base em melhorias na transferência de massa e de calor.

1.4.3.1. Reacções de oxidação com aquecimento por MO

A eficiência do aquecimento por MO de misturas homogéneas e heterogéneas, permitindo melhorar as selectividades e os rendimentos em curtos intervalos de tempo, tornou particularmente atractiva a escolha deste método de aquecimento para a realização de reacções de oxidação ^{163, 164}.

Gedye, em 1986, verificou que a oxidação do tolueno, usando MO, originava 40% de rendimento de ácido benzóico ao fim de 5 min, com aquecimento convencional eram necessários cerca de 25 min ¹³³. Em 1993, foi estudada a oxidação de álcoois a aldeídos, na presença de MnO₂/bentonite, usando MO, que originou 32-100% de rendimento de produto desejado em 1 min de reacção, contrastando com 3% no caso de ser usado o método de aquecimento convencional ¹⁶⁵. Os estudos de oxidação de álcoois (lineares e cíclicos) na presença de catalisadores heterogéneos (zeólitos, acetato de iodobenzeno em alumina, óxido de crómio(VI) em alumina), sem adição de solvente, com aquecimento por MO multiplicaram-se pelas mãos de Varma ¹⁶⁶⁻¹⁷⁰ e Pamboli ¹⁷¹. As aplicações bem sucedidas estendem-se a reacções de oxidação de arenos a cetonas e de sulfitos a sulfóxidos ou sulfonas ^{172, 173}.

A aplicação do aquecimento por MO a processos catalíticos que envolvem o uso de H_2O_2 como oxidante foi investigada com sucesso para a oxidação de alcanos¹⁷⁴, alcenos¹⁷⁵⁻¹⁷⁷, álcoois¹⁶³, arenos¹⁷⁸, cetonas¹⁷⁹ e sulfuretos¹⁸⁰. Álcoois e alcenos foram oxidados com H_2O_2 , na presença do titanossilicato mesoporoso Ti-MCM-41, originando conversões elevadas em tempos reacionais muito curtos: p.ex., para a oxidação de 1-hepteno, o aquecimento por MO conduziu a 90% de conversão em 30 min de reacção, enquanto o aquecimento convencional originou 40% de conversão após 24 h, sem afectar a selectividade para o produto desejado¹⁸¹. Os materiais puderam ser recuperados e reutilizados, sem grande perda de actividade catalítica, sugerindo que o aquecimento por MO não afectou a estabilidade do catalisador. Vários outros sistemas catalíticos heterogéneos como hidrotalcites¹⁸², compostos salen de cobalto suportados numa estrutura de sílica mesoporosa ordenada SBA-15¹⁷⁷ ou V-SBA-15¹⁸³ foram testados com sucesso para a epoxidação de olefinas com H_2O_2 ou *t*BHP, usando MO. No entanto, existem poucos estudos sobre a epoxidação de olefinas na presença de catalisadores homogéneos, usando aquecimento por MO.

Num trabalho recente foi notório o benefício deste método de aquecimento nas velocidades das reacções (sem afectar a selectividade e a estabilidade do catalisador) do Cy com *t*BHP ou H_2O_2 , a 55-75 °C, na presença de complexos do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$, L= bipy = 2,2'-bipiridina ou di-^tBu-bipy = 4,4'-di-*terc*-butil-2,2'-bipiridina, precursores do material híbrido $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]$ e do complexo polinuclear $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}^t\text{Bu-bipy})]$, respectivamente¹⁸⁴. A epoxidação do Cy a 50 °C com $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{PhPO})_2]^{4-}$ e H_2O_2 em LIs hidrofóbicos permitiu obter rendimentos e selectividades até 99%, com a vantagem de a fase do LI (contendo o catalisador) ser reutilizável pelo menos quatro vezes consecutivas¹⁶¹. O efeito benéfico do uso de LIs associado à radiação MO pode permitir otimizar sistemas catalíticos de epoxidação de olefinas^{161, 185, 186}.

1.5. Catalisadores homogéneos de epoxidação de olefinas à base de molibdénio

Nesta secção explora-se a literatura relacionada com a aplicação de complexos de molibdénio na epoxidação catalítica de olefinas em fase líquida. Para cada família de complexos é apresentada uma tabela em que são apresentados os complexos usados, as

condições reaccionais e os melhores resultados obtidos, assim como dados relativos à reciclagem dos catalisadores e espécies caracterizadas após catálise, caso existam. Durante a discussão foi dada especial atenção à estabilidade catalítica e às espécies formadas a partir dos complexos de partida, sempre que possível. As comparações entre sistemas catalíticos foram feitas essencialmente para o *cis*-cicloocteno (Cy), que é um substrato modelo escolhido na generalidade dos trabalhos, e para *t*BHP_{dec} como oxidante (mais comum), com vista a minimizar o número de variáveis. Contudo, também são referidos outros substratos (e oxidantes) que foram investigados para cada complexo no sentido de potenciar as suas aplicações catalíticas.

Foram feitas comparações de desempenhos catalíticos entre complexos investigados em condições reaccionais semelhantes, mas conduzidas por grupos de investigação ou investigadores distintos. No entanto, é de notar que podem existir outras variáveis que não as relacionadas com o complexo e a composição química do sistema reaccional (ex. erros experimentais, tempo de aquecimento da mistura reaccional, velocidade de agitação, pureza dos reagentes, métodos analíticos).

1.5.1. Complexos de dioxomolibdénio contendo ligandos orgânicos

Os complexos de molibdénio com a unidade *cis*-[MoO₂]⁺ continuam a ser extensivamente explorados como catalisadores ou precursores de catalisadores para reacções de transferência de oxigénio, com aplicações quer em sistemas biológicos, quer em sistemas industriais^{13, 187}. Um interesse particular surgiu sobretudo nos finais dos anos 60, altura em que ARCO e Halcon patentearam processos de epoxidação de olefinas com hidroperóxidos de alquilo na presença de complexos de molibdénio(VI) em fase homogénea (conforme referido na secção 1.2)¹⁸⁸. Os complexos de dioxomolibdénio(VI) investigados para este tipo de reacções são diversos: complexos neutros ou iónicos, mono ou binucleares e englobam complexos com ligandos orgânicos (L= ligando monodentado ou polidentado, sendo uma molécula ou anião). De um modo geral, os complexos mononucleares neutros são do tipo [MoO₂X_aL_b] (a∈{0,1,2}, b∈{1,2,3,4}, obedecendo ao número de coordenação 6; os complexos iónicos são do tipo [MoO₂X_aL_b]Y_n (a∈{0,1}, b∈{1,4}, n∈{1,2})); os complexos binucleares simétricos são do tipo [MoO₂L]₂ ou

$[(\text{MoO}_2\text{X}_a\text{L}_b)_2(\mu\text{-O})_m]$ ($a \in \{0,1\}$, $b \in \{1,2\}$, $m \in \{1,2\}$, obedecendo ao número de coordenação 6. Entre estes, os mais estudados são os complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$ ($b \in \{1,2\}$) com geometria octaédrica distorcida, em que os átomos dadores dos ligandos L estão numa posição *cis* relativamente um ao outro e os X em posição axial (Figura 1.5) ¹⁸⁹. Os ligandos X comuns são halogenetos, alquilos, siloxanos, isotiocianato e L é frequentemente um ligando contendo um ou dois átomos dadores de azoto (ligandos N) ou oxigénio (ligandos O).

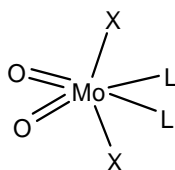


Figura 1.5. Estrutura molecular dos complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$.

As primeiras aplicações de dioxocomplexos de Mo(VI) como catalisadores de epoxidação de olefinas com hidroperóxidos de alquilo remontam aos anos 70 com o estudo do complexo $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (acac=acetilacetato) como catalisador eficaz para a epoxidação de ciclo-hexeno com *t*BHP, a 90 °C (1 da Tabela 1.7). Contudo, quando este complexo foi testado para a epoxidação de propileno com *t*BHP a pressões elevadas, foi observada a decomposição do catalisador com consequente formação de espécies inactivas devido às fracas ligações Mo-ligando. Em contraste, os complexos com ligandos oxina (8-quinolinol) deram elevados rendimentos em epóxido (2 da Tabela 1.7).

Complexos $[\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{L}_n]$, em que $\text{L}=\text{NCR}$ ($n=2$, $\text{R}=\text{Me}$, Ph ; $n=1$, $\text{R}=\text{tBu}$) testados como catalisadores na epoxidação de *cis*-cicloocteno (Cy) com *t*BHP a 55 °C, à pressão atmosférica, não ultrapassaram 65% de conversão, devido à elevada sensibilidade destes complexos à humidade (3 da Tabela 1.7). Complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_a\text{L}_b]$ com ligandos L mais fortemente coordenados são geralmente mais estáveis, daí que os estudos se tenham estendido a complexos possuindo ligandos que são bases de Lewis fortes e de preferência bidentados, como os derivados de diazabutadieno (DAB), bipyridina (bipy), bipyrimidina (bipym), etilenodiimina e fenantrolina (phen) (4-13 da Tabela 1.7).

A natureza dos ligandos X e L tem uma importância fulcral na solubilidade, actividade catalítica e estabilidade dos complexos de molibdénio em reacções de epoxidação de olefinas com *t*BHP. De um modo geral, no que respeita ao ligando axial X,

geralmente a actividade catalítica apresenta uma tendência crescente no sentido $\text{Me} < \text{Br} < \text{Cl}$ (4 da Tabela 1.7). A influência dos grupos substituintes dos ligandos L (p. ex. DAB e bipy) deve-se, possivelmente, a efeitos electrónicos e/ou diferenças de solubilidade do complexo (4-6,8 da Tabela 1.7). Por exemplo, para $\text{X}=\text{Cl}$, o ligando DAB com um substituinte aromático (p-tolil) é mais activo (90% rendimento às 4 h) que o complexo com ligando DAB substituído com um grupo *terc*-butilo ou isopropilo (25% e 5% rendimento em epóxido, respectivamente às 4 h, para a reacção Cy/ *t*BHP_{dec}) (6 da Tabela 1.7). Complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{bipy})]$, em que bipy não tem qualquer substituinte, são normalmente muito pouco solúveis, dificultando a caracterização das espécies presentes no meio reaccional ¹⁹⁰. Grupos substituintes no anel piridina contribuem para o aumento da solubilidade dos complexos e, dependendo da posição e dos substituintes, podem conduzir à obtenção de elevadas conversões nos primeiros minutos de reacção: a presença de grupos metoxi ou etoxycarbonilo no anel do ligando bipy em $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$ permitiram obter 100% de rendimento de epóxido após 5 min de reacção de Cy com *t*BHP_{dec}, contrastando com os resultados mais fracos obtidos com a bipy não substituída (78% rendimento em epóxido às 24 h) (12, 13 da Tabela 1.7, 4 da Tabela 1.5). Ligandos L relativamente volumosos podem causar algum impedimento estereoquímico na coordenação do oxidante ao centro metálico ou mesmo impedir a aproximação da olefina: estes efeitos podem explicar o facto dos ligandos derivados da fenantrolina formarem complexos menos activos que aqueles com ligandos bipy, bipy_m ou DAB (4,13 da Tabela 1.7).

São numerosos os tipos de ligandos L de dioxocomplexos de Mo(VI) investigados na epoxidação de olefinas, incluindo ligandos monodentados (14-18), bidentados *N,N'* (19-24) ou *N,O* (25-27), tridentados *N,N',N''* (23,24,28,29), *N,O,O'* (30-31), *N,N',O* (32,33) ou *N,O,S* (34) ou tetradentados *N,N',O,O'* (22, 35, 36); os desempenhos catalíticos estão sumariados na Tabela 1.7. Complexos de dioxomolibdénio com ligandos pirazolilpiridina (pypz) são activos para reacções de epoxidação: 93% rendimento em 1,2-epoxiciclooctano (CyO) às 4 h de reacção para o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\{(3-(2\text{-piridil})-1\text{-pirazolil})\text{acetato de etilo}\}]$ (19,20 da Tabela 1.7). Salientam-se os resultados obtidos com $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$: 84% após 1 h de reacção para as reacções de epoxidação de Cy com *t*BHP, a 55 °C, contrariamente ao observado para ligandos nitrilo monodentados (3, 14 da Tabela 1.7). A gama de aplicação deste complexo envolve outras olefinas: obtiveram-se 98 e 82% de

rendimento em epóxido às 6 h, para as reacções do norborneno e do *trans*-2-octeno, respectivamente.

O uso de óxidos de fosfina como ligandos monodentados ou bidentados tem sido explorado devido à facilidade da sua síntese (15-18 da Tabela 1.7). É de notar que, para esta família de ligandos, os complexos com ligandos monodentados são mais activos que os bidentados: para o caso do ligando monodentado OPMePh₂, a reacção do Cy com *t*BHP_{dec} originou 86% rendimento em epóxido aos 10 minutos, contra 63% de rendimento obtido após 4 h quando se usou o complexo com o ligando dppm=bis(óxido de difenilfosfinometano) (16 e 17 da Tabela 1.7).

Complexos de molibdénio contendo ligandos tridentados *N,N',N''* são considerados mímicas de algumas enzimas oxotransferases, que catalisam a transferência de átomos de oxigénio em sistemas biológicos^{191, 192}. Bastante explorados são os complexos com ligandos tris(pirazolilborato) (Tp). Desde que Trofimenko, nos anos 60, sintetizou pela primeira vez os Tp, a sua química de coordenação tem vindo a ser extensivamente explorada com particular ênfase na capacidade destes em modificar ou controlar o ambiente electrónico e estéreo em torno do centro metálico por variação do grupo pirazolilo^{193, 194}. Menor atenção tem vindo a ser dada a complexos com os seus congéneres ligandos neutros tris(pirazolilmetano) (Tpm)¹⁹⁵. Em 2001, complexos de dioxomolibdénio com ligandos tridentados Tp e Tpm foram, pela primeira vez, aplicados na epoxidação de olefinas com *t*BHP (23, Tabela 1.7). Os ligandos Tp conferiram menor actividade catalítica para a epoxidação de Cy a 55 °C com *t*BHP que os análogos Tpm, o que foi atribuído à carga negativa do ligando Tp e à maior densidade electrónica em torno do centro metálico.

Complexos iónicos do tipo [MoO₂CIL]Y, em que L= tris(benzimidazolilo)metano e Y=Cl⁻, BF₄⁻ ou PF₆⁻, apresentaram um desempenho catalítico comparável ao obtido com os catalisadores com ligandos Tpm referidos anteriormente (23 e 28, Tabela 1.7). Enquanto que, para Y=Cl⁻, o complexo mantém a sua estrutura durante a reacção catalítica, no caso de Y=PF₆⁻ formaram-se espécies diméricas do tipo [(MoO₂L)₂(μ-O)][PF₆]₂. Por seu lado, as actividades catalíticas de dioxocomplexos de molibdénio iónicos [MoO₂CIL]Cl com ligandos tridentados 1,4,7-triazaciclononano e 1,1,1-tris(aminometil)etano foram ligeiramente mais baixas que as dos complexos com Tp e Tpm (29 da Tabela 1.7).

Os ligandos do tipo salen são bastante versáteis pois podem ser modificados por simples variação do derivado do salicilaldeído ou dos grupos diiminas. Quando testados na

epoxidação de Cy, oxocomplexos de molibdénio com ligandos salen bi- ou tetradentados são activos para a epoxidação de Cy, com os primeiros a exibirem melhor desempenho catalítico que os últimos (98 e 75% rendimento em epóxido às 24 h, respectivamente) (22 da Tabela 1.7).

A estabilidade dos catalisadores tem sido investigada através da reutilização do sólido recuperado em ensaios catalíticos ou realizando testes catalíticos consecutivos com nova recarga de substrato e oxidante à mistura reaccional (sem separação do catalisador). No caso do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$, $\text{L}=\text{bipy}$ com um grupo substituinte ciclo-hexilo, o sólido recuperado após a reacção catalítica apresentou a mesma actividade que o sólido de partida nas mesmas condições reaccionais, depreendendo-se daqui que o complexo é estável (4, Tabela 1.7). Quando a reutilização do catalisador foi efectuada através da recarga de reagentes (sem separação do catalisador dos produtos da reacção) a reacção foi mais lenta, possivelmente devido a efeitos de diluição da olefina e do catalisador e/ou à acumulação do $t\text{BuOH}$ que pode competir com os reagentes pela coordenação ao metal, reduzindo a actividade do catalisador (4, Tabela 1.7) .

Se a influência da natureza dos ligandos tem sido bastante explorada, o mesmo não se pode dizer acerca da identificação/caracterização das espécies de molibdénio activas na reacção de epoxidação de olefinas, como se pode averiguar através da Tabela 1.7. A caracterização/exploração de espécies activas pode ser efectuada com recurso a técnicas espectroscópicas e a cálculos teóricos ¹⁹⁶⁻¹⁹⁸. Outra abordagem consiste em realizar a reacção entre o complexo e o oxidante (sem olefina presente) e, depois de isolado um sólido, este é caracterizado, permitindo verificar se ocorreram transformações do complexo de partida e ajudar a entender os mecanismos de decomposição do catalisador. No caso do sistema reaccional $[\text{MoO}_2(\text{NCS})_2\text{L}]/\text{Cy}/t\text{BHP}/55\text{ }^\circ\text{C}$, em que $\text{L}=4,4'\text{-di-}terc\text{-butil-2,2'}$ -bipiridina a caracterização do sólido recuperado evidenciou que as espécies activas são complexos oxo-bisperoxo $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{OL}]$, formados através da libertação dos ligandos lábeis tiocianato ¹¹⁹ (3 da tabela 1.5) . No caso do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})]$ formaram-se espécies diferentes dependendo da solução do oxidante $t\text{BHP}$: com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ o complexo transformou-se em $[\text{MoO}_3\text{L}]_n$; com $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ formou-se o material híbrido $\{[\text{MoO}_3\text{L}][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (37 da Tabela 1.7). O uso da solução aquosa de $t\text{BHP}$ em substituição de uma solução do oxidante em decano seria vantajoso uma vez que o ponto de ebulição do decano é relativamente elevado (174 $^\circ\text{C}$) e pode ser oxidado originando

subprodutos (desperdício de oxidante e solvente, processos mais exigentes de separação/purificação do produto desejado).

Complexos binucleares do tipo $[(\text{MoO}_2\text{XL})_2(\mu\text{-O})]$ têm sido investigados como catalisadores para a epoxidação de olefinas, em parte, porque estes complexos podem ser formados a partir dos complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$ durante a reacção catalítica. No caso do sistema reaccional Cy/*t*BHP_{dec}/55°C, o complexo binuclear $[(\text{MoO}_2\text{CIL})_2(\mu\text{-O})]$, em que L=pirazolo, deu 90% rendimento de epóxido aos 5 min de reacção (21 da Tabela 1.7), um resultado superior aos obtidos com complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$ com a maioria dos ligandos neutros mono ou bidentados. O bom desempenho catalítico estendeu-se à epoxidação de R-(+)-limoneno sob as mesmas condições: 67% de rendimento de epóxido aos 10 min. Para o sistema reaccional Cy/*t*BHP_{aq}/t.a., o complexo binuclear $[\{\text{MoO}_2(\text{NCS})\text{L}\}_2(\mu\text{-O})]$, em que L=oxazolina quiral mononuclear, foi ligeiramente menos activo que o complexo $[\text{MoO}_2(\text{NCS})_2\text{L}]$; o complexo $[\{\text{MoO}_2(\text{NCS})\text{L}\}_2(\mu\text{-O})]$, em que L=(tris(3,5)-dimetil-1-pirazolil)borato, não exibiu actividade catalítica (24, Tabela 1.7). Materiais híbridos constituídos por fracções inorgânicas e orgânicas, como $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2].\text{Hdpa}.\text{Cl}.\text{H}_2\text{O}$ (Hdpa=2,2'-dipiridilamónio) e $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$, exibiram actividade catalítica para a epoxidação de olefinas (37, 38 da Tabela 1.7).

Os complexos de molibdénio são geralmente inactivos ou pouco activos quando o oxidante é $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$, possivelmente devido à decomposição do catalisador, à coordenação da água ao centro metálico inibindo a coordenação dos reagentes e/ou a limitações de transferência de massa no caso de se formarem sistemas bifásicos líquido-líquido¹⁹⁹⁻²⁰¹. Existem, no entanto, algumas excepções. O complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})]$, testado como catalisador no sistema reaccional Cy/ H_2O_2 /etanol/70 °C originou 75% rendimento de epóxido às 24 h (15 da Tabela 1.7). Geralmente, o uso de *t*BHP_{aq} em substituição da solução orgânica tem também um efeito negativo na reacção catalítica (diminuição da velocidade de reacção ou abertura do anel epóxido para formar dióis), embora seja geralmente menos gravoso que o observado para o caso de H_2O_2 ²⁰¹⁻²⁰³.

Tabela 1.7. Aplicação de complexos dioxomolibdénio em reacções de epoxidação de olefinas (quando são apresentadas estruturas moleculares na primeira coluna estas correspondem ao ligando L).

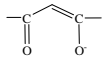


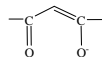


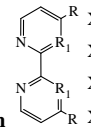

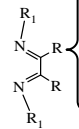
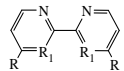
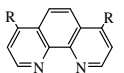









	Complexos	Sistema reaccional	Observações	Ref.
1	 [MoO ₂ L ₂]: acac	 ; <i>t</i> BHP; benzeno; N ₂ ; 90 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 92% rend. ep., 1 h. 	204
2	 (1), C ₁₃ H ₁₀ O ₂ N (2),  acac (3)	 ; <i>t</i> BHP; n-heptano; P=1.37-2.26 MPa, 80-95 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: 3 decompõe-se sob as condições reacionais (em óxidos e peróxidos orgânicos e acetilacetona) ▪ ResultCat: 1/1.72 MPa/83 °C - 88% rend. ep., 4.3 h; 2/1.57 MPa/92 °C - 98% rend. ep., 3.3 h. 	205
3	[MoO ₂ X ₂ L ₂]: X=Br; L=NCR, R=Me (1), Ph (2) [MoO ₂ X ₂ L]: X=Br; L=NCR, R= ^t Bu (3)	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n.exp. ▪ ResultCat: 1 - 65% rend. ep., 4 h 	206
4	[MoO ₂ X ₂ L]:  bipy e bipy m X=Cl, R=H, R ₁ =C (1); X=Br, R=H, R ₁ =C (2) X=Me, R=H, R ₁ =C(3); X=Cl, R=H, R ₁ =N (4) X=Br, R=H, R ₁ =N (5); X=Me, R=H, R ₁ =N (6) X=Cl, R=C ₆ H ₁₃ , R ₁ =C (7)	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: (7) - 2 ensaios catalíticos : sc - actividade ↓ ou rr-actividade ≡. ▪ EspCat caracterizadas: 7^o=7; ▪ ResultCat: 7 - 75% rend. ep., 24 h. 	197
5	[MoO ₂ X ₂ L]:  DAB  bipy e bipy m  phen X=Me, R=H, R ₁ =  (1),  (2),  (3),  (4), ^t Bu(5) X=Br, R=H, R ₁ =  (6) ; X= R =Me, R ₁ =  (7) X=Me, R= ^t Bu, R ₁ =C (8) X=Me, R=H, R ₁ =N (9) X=Br, R=H, R ₁ = N (10) X=Me, R=H (11); X=Br, R=H (12) X=Me, R=Ph (13); X=Br, R=Ph (14) X=Et, R=Ph (15)	 (A),  (B),  (C); <i>t</i> BHP _{dec} , H ₂ O ₂ aq, Ph ₃ COOH, <i>m</i> -ClPhC(O)OOH; 20, 55, 70 ou 90 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: A/<i>t</i>BHP_{dec}/(20,55 ou 70 °C) - 2 ensaios catalíticos (rr) - actividade ≡; ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 2/A/ <i>t</i>BHP_{dec}/70 °C- 95% rend. ep., 4 h. 	200

Tabela 1.7. Continuação.

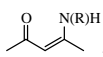
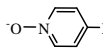
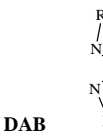

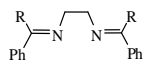

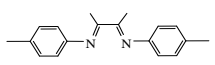





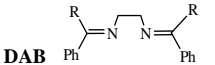






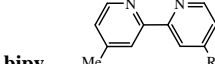

6	<p>[MoO₂X₂L₂]:</p>  <p>X=Cl, R=Ph (1); X=Br, R=Ph (2) X=Cl, R=Me (3); X=Br, R=Me (4)</p> <p> , X=Cl (5), Br (6)</p> <p>[MoO₂X₂L]:</p> <p></p> <p>DAB</p> <p> $\left\{ \begin{array}{l} R_1 = \text{Me} : X=\text{Cl}, R=\text{H} \text{ (7)}; X=\text{Br}, R=\text{H} \text{ (8)} \\ R_1 = \text{Ph} : X=\text{Cl}, R=\text{H} \text{ (9)}; X=\text{Cl}, R=\text{H} \text{ (10)} \\ R_1 = \text{Ph} : X=\text{Cl}, R=\text{Me} \text{ (11)}; X=\text{Br}, R=\text{Me} \text{ (12)} \\ X=\text{Cl}, R=\text{H} \text{ (13)}; X=\text{Br}, R=\text{H} \text{ (14)} \\ R_1 = \text{tBu} : X=\text{Cl}, R=\text{Me} \text{ (15)}; X=\text{Cl}, R=\text{Me} \text{ (16)} \\ R_1 = \text{HC(CH}_3)_2 : X=\text{Cl}, R=\text{Me} \text{ (17)}; X=\text{Cl}, R=\text{Me} \text{ (18)} \end{array} \right.$ </p>	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 20, 35, 55, 70 ou 90 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 7/55 °C - 90% rend. ep., 4 h. 	207
7	<p>[MoO₂X₂L]: X=Cl, </p>	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 55° C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 82% rend. ep., 24 h. 	208
8	<p>[MoO₂X₂L]; X= Cl (1), Me (2)</p> <p> DAB</p>	 (A),  (B),  (C),  (D);  (E); <i>t</i> BHP _{dec} , H ₂ O ₂ aq; 35 ou 55 °C	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: 2/A/<i>t</i>BHP_{dec} - 2 ensaios catalíticos (rr/35°C ou sc/55°C)- actividade ↓. ▪ EspCat caracterizadas: 2- Ligações Mo-Me mantêm-se sob condições reaccionais. ▪ ResultCat: (1 ou 2)/A/<i>t</i>BHP_{dec} - 100% rend, ep., 4 h. 	201
9	<p>[MoO₂X₂L]:</p> <p> DAB</p> <p>X=Cl, R=Ph (1), X=Br, R=Ph (2) X=Cl, R=H (3), X=Br, R=H (4)</p>	 (A),  (B),  (C),  (D),  (E);  (F); <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: 2 ensaios catalíticos (rr) - actividade ≅. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 3/A - 45% rend. ep., 7 h. 	209
10	<p>[MoO₂X₂L]:</p> <p> bipy</p> <p>X=Cl: R=Me (1) , R=(CH₂)₅CH₃ (2) X=Br, R=Me (3), X=Br, R=(CH₂)₅CH₃ (4)</p>	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 2 - 97% rend. ep., 24 h. 	198

Tabela 1.7. Continuação.

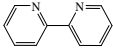




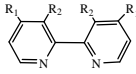
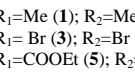
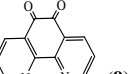
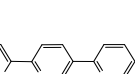

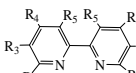
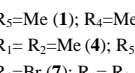




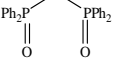

11	[MoO ₂ L]: L=OSiPh ₃ (1) [MoO ₂ L] _n : L=O ₂ SiPh ₂ (2) [MoO ₂ X ₂ L]: X= OSiPh ₃ ,  bipy (3)	 (A),  (B),  (C),  (D); <i>t</i> BHP _{dec} , H ₂ O ₂ aq; SS, DCE, <i>n</i> -hexano, MeCN; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: (1 ou 2)/A/<i>t</i>BHP_{dec}/SS - 2 ensaios catalíticos (sc)-atividade ≅. ▪ EspCat caracterizadas: n.exp. ▪ ResultCat: 1/A/SS - 100% rend. ep., 3 h. 	199, 210
	[MoO ₂ X ₂ L]: X=Cl,  phen (7),  (8)  (9),  (10) R ₁ =Me (1); R ₂ =Me (2) R ₁ = Br (3); R ₂ =Br (4) R ₁ =COOEt (5); R ₂ =COOEt (6)	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: 5 e 8 - 2 ensaios catalíticos (rr) - atividade ↓. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 8 - 95% rend. ep., 3 min; 5 - 90% rend. ep., 3 min. 	211
13	[MoO ₂ X ₂ L]: X=Cl,  bipy (11),  (12) R ₄ =Me (1); R ₄ =Me (2); R ₃ =Me(3) R ₁ = R ₂ =Me (4); R ₅ =Br (5); R ₄ =Br (6) R ₃ =Br (7); R ₁ = R ₂ = Br (8); R ₃ =NH ₂ (9) R ₃ =NO ₂ (10); R ₄ =Ph (12) R ₄ = COOEt (11); R ₂ =  (13). Restantes R _i =H	 ; <i>t</i> BHP; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: 4 - 2 ensaios catalíticos (rr) - atividade ↓. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 1,4, 10-13: ≥ 90% rend. ep., 10 min 	212
14	[MoO ₂ X ₂ L ₂]: X=Cl, L=DMF	 (A)  (B) (...); <i>t</i> BHP _{dec} , CHP, H ₂ O ₂ aq; SS, DCE, <i>n</i> -hexano, DMF ; 25, 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat:A/<i>t</i>BHP_{dec}/SS- 2 ensaios (rr, sc) -atividade ≅. ▪ EspCat caracterizadas: n.exp. ▪ ResultCat: (A ou B)/ <i>t</i>BHP_{dec}/55 °C- 84% rend. ep., 5 min. 	213
15	[MoO ₂ X ₂ L ₂]:X=Cl, L=OPMePh ₂ (1) [MoO ₂ X ₂ L]:X=Cl, L=OPMePh ₂ (2) , L=  dppm	 ; <i>t</i> BHP _{dec} , H ₂ O ₂ aq; SS, MeCN, EtOH; 55 ou 70 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat:1/<i>t</i>BHP_{dec}/ SS-6 ensaios catalíticos (rr) - atividade ≅. ▪ EspCat caracterizadas: n.exp. ▪ ResultCat:1/ <i>t</i>BHP_{dec}/SS - 100% rend. ep., 4 h; 2/H₂O₂aq / MeCN/70 °C - 75% rend. ep., 24 h 	214

Tabela 1.7. Continuação.

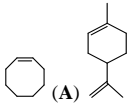
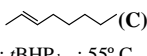


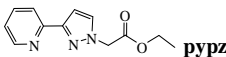

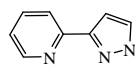
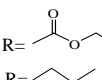
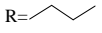
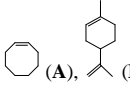
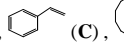
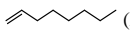

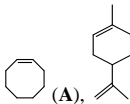
16	$[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$, X=Cl, L= OP(Et)Ph ₂	 (A) (B)  (C) (D); <i>t</i> BHP _{dec} ; 55° C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: A- 2 ensaios catalíticos (rr) -atividade ↓ ▪ EspCat caracterizadas: cristal sólido recuperado = cristal do composto de partida. ▪ ResultCat: A/ <i>t</i>BHP_{dec}/SS - 86 % rend. ep., 10 min. 	125, 215
17	$[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$: L=OPMePh ₂ ; X=F (1), Cl (2), Br (3) L=OPPh ₃ ; X=F (4), Cl (5), Br (6)	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; t.a..	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n.exp. ▪ EspCat caracterizadas: n.exp. ▪ ResultCat: 2 - 71% rend. ep., 1 h. 	216
18	$[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$:X=Cl, L=OP(MeOH)Ph ₂	 ; H ₂ O ₂ aq; EtOH; 70° C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: perda do ligando óxido de fosfina (decomposição do catalisador). ▪ ResultCat: 68% rend. ep., 24 h. 	217
19	$[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$, X=Cl,  pypz	 ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: sólido recuperado tem grupos Mo=O. ▪ ResultCat: 85 % rend. ep., 4 h. 	218
20	$[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$  pypz, R=  X=Cl (1), X=OSiPh ₃ (3) R=  X=Cl (2), X= OSiPh ₃ (4)	 (A) (B)  (C) (D),  (E) (F); <i>t</i> BHP _{dec} ; SS, DCE, <i>n</i> -hexano; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: (1 ou 2)/A/SS - 90-93% rend. ep., 4 h; 3/B - 100% rend. ep., 24 h 	219
21	$[(\text{MoO}_2\text{XL}_2)_2(\mu\text{-O})]$, X=Cl, 	 (A) (B); <i>t</i> BHP _{dec} , H ₂ O ₂ aq; SS, MeCN; 55 °C, <i>t</i> BHP _{aq}	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: 2 ensaios catalíticos (sc) - atividade ≅. ▪ EspCat caracterizadas: sólido recuperado tem <i>t</i>BuOH coordenado. ▪ ResultCat: A/ <i>t</i>BHP_{dec} - 90% rend. ep., 5 min; B/ <i>t</i>BHP_{dec} - 67% rend. ep., 10 min. 	220

Tabela 1.7. Continuação.

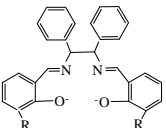
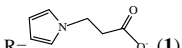
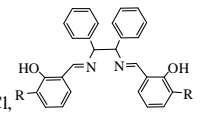
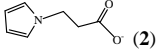







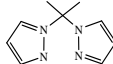
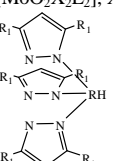

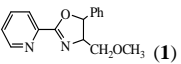
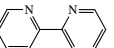
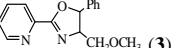
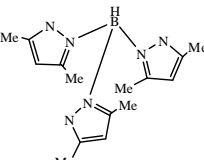


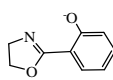



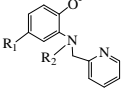

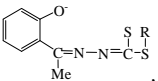
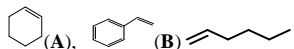
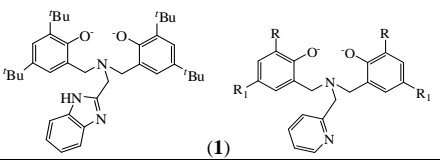

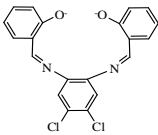
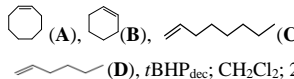
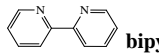


22	<p>[MoO₂L]:  salen, R=  (1)</p> <p>[MoO₂X₂L]: X=Cl,  salen, R=  (2)</p>	<p> (A),  (B),  (C),</p> <p> (D)  (E)  (F); <i>t</i>BHP_{dec}, <i>t</i>BHP_{aq}; SS, DCE, <i>n</i>-hexano; 40 ou 55 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: (1 ou 2)/A/SS- 2 ensaios catalíticos (sc)- actividade ↓. ▪ EspCat caracterizadas: 1≠1°; 2≠2°. ▪ ResultCat: 2/A/DCE: 98% rend ep.,24 h. 	202
23	<p>[MoO₂X₂L₂], X=Cl,  N-H; [MoO₂X₂L], X=Cl, </p> <p> $\left\{ \begin{array}{l} \text{[MoO}_2\text{XL)Y: } \mathbf{Tpm} \\ \text{X=Y=Cl, R=C, R}_1\text{=H (1); X=Y=Br, R=C, R}_1\text{=H (2)} \\ \text{X=Y=Cl, R=C, R}_1\text{= Me (3)} \end{array} \right.$</p> <p>[MoO₂XL]: X=Cl, R=B, R₁=H (4) Tp</p>	<p>; <i>t</i>BHP_{dec}; 55 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 2 ou 4 - 100% rend. ep., 24 h. 	221
24	<p>[MoO₂X₂L]: X=NCS,  (1)</p> <p>[(MoO₂XL)₂(μ-O)], X=NCS</p> <p> bipy (2),  (3)</p> <p> Tp (4)</p>	<p> (A),  (B); <i>t</i>BHP_{aq}; tolueno; t.a.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 2/A - 36 % rend. ep., 22 h; 1/B - 59% rend. ep., 22 h; 4 não é activo. 	222
25	<p>[MoO₂L₂], </p>	<p> (A),  (B),  (C), <i>t</i>BHP; DCE, <i>n</i>-hexano, <i>n</i>-nonano, EtOH, MeOH; 80 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: Não há decomposição do catalisador. ▪ ResultCat: B/DCE - 100% rend. ep., 1 h ; A/DCE e C/DCE - 96% rend. ep., 1 h. 	223

Tabela 1.7. Continuação.

26			80 °C; <i>t</i> BHP _{dec} ; DCE;	<ul style="list-style-type: none"> RecicCat: n. exp. EspCat caracterizadas: n. exp. ResultCat: A (20 min), B (30 min), C (40 min) - 100% rend. ep. 	224
27			Z=CH ₂ (1) Z=O (2) Z=SO ₂ (3) N ₂ ; <i>t</i> BHP (em peróxido de di- <i>tert</i> -butilo); SS, TCE; 30-80 °C.	<ul style="list-style-type: none"> RecicCat: n. exp. EspCat caracterizadas: n. exp. ResultCat: 3/A/80°C - 91% rend. ep., 3 h. 	225
28			Y=Cl e Y=Cl ⁻ (1), BF ₄ ⁻ (2), PF ₆ ⁻ (3), <i>t</i> BHP _{dec} ; SS, DCE; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> RecicCat: 1/A/SS - 2 ensaios catalíticos (sc) - actividade ≅; EspCat caracterizadas: SS-1 mantém estrutura, 3 origina dímero [(MoO₂L)₂(μ-O)][PF₆]₂. ResultCat: 2/A /<i>t</i>BHP_{dec}/DCE- 98% rend. ep., 24 h. 	120
29			Y=Cl, <i>t</i> BHP _{dec} ; SS, DCE; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> RecicCat: n. exp. EspCat caracterizadas: n. exp. ResultCat: 2/A - 45% rend. ep., 24 h. 	226
30			X=MeOH, <i>t</i> BHP _{dec} ; DCE, 80 °C.	<ul style="list-style-type: none"> RecicCat: n. exp. EspCat caracterizadas: 1 decompõe-se; 2 e 4 mantêm a estrutura. ResultCat: 4/A - 100% rend epóxido, 16 min; 1/A,B,C,D,E,F - 100% rend. epóxido, 45 min. 	227
31			Y=Na ⁺ (1) Y=Na ⁺ (2) Y=NaBu ⁺ (3) <i>t</i> BHP _{dec} , <i>t</i> BHP _{aq} ; 55 ou 80 °C.	<ul style="list-style-type: none"> RecicCat: n.exp. EspCat caracterizadas: 3 decompõe-se na presença de <i>t</i>BHP_{aq} a 80 °C. ResultCat: 3/SS/<i>t</i>BHP_{dec} - 46% rend. ep., 7.5 h. 	122
32			X=N ₃ (1), Cl (2) N ₂ ; <i>t</i> BHP (tolueno); benzeno seco; 30, 40, 55 °C	<ul style="list-style-type: none"> RecicCat: n. exp. EspCat caracterizadas: n. exp. ResultCat: (1,2 ou 3)/D/30 °C - 90% rend ep., 25 h. 	228

Tabela 1.7. Conclusão.

33	 <p>[MoO₂XL]: X=Cl, R₁=H; R₂=CH₂C₆H₄^tBu-4 (1) CH₂C₆H₃(^tBu)₂-3,5 (2) [(MoO₂L)(μ-O)]: R₁=H, R₂=CH₂C₆H₄^tBu-4 (3) R₁=^tBu, R₂=H (4)</p>	 <p>; N₂; <i>t</i>BHP_{dec} seco; tolueno, 60 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 1 - 52% rend. ep., 32 h. 	229
34	 <p>[MoO₂XL]: X=EtOH; R=Me (1), Bz (2)</p>	 <p>(A), (B), (C); 1 atm O₂ (0.1 MPa); DMF; 60 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: (1 ou 2)/A -96% rend. ep; 2/B - 98% rend. ep. 6 h. 	230
35	 <p>[MoO₂L]: R=R₁=^tBu (2); R=^tBu, R₁=H (3); R=H; R₁=^tBu (4)</p>	 <p>; <i>t</i>BHP_{dec} seco; tolueno; 65 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n.exp. ▪ EspCat caracterizadas: n.exp. ▪ ResultCat: 56% rend. ep., 26 h. 	231
36	 <p>[MoO₂L] CH₂Cl₂</p>	 <p>(A), (B), (C), (D), <i>t</i>BHP_{dec}; CH₂Cl₂; 25, 45 e 65 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n.exp. ▪ ResultCat: A/65°C - 96% rend. ep., 2 h. 	232
37	 <p>{[MoO₃(L)][MoO₃(H₂O)]_n (2), bipy</p>	 <p>; <i>t</i>BHP_{dec}, <i>t</i>BHP_{aq} ou H₂O₂aq; SS, DCE, <i>n</i>-hexano; 55 ou 75 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: 1 ou 2/ <i>t</i>BHP_{dec}/(SS, DCE ou <i>n</i>-hexano) - 2 ensaios catalíticos (sc) -atividade ↑. ▪ EspCat caracterizadas: <i>t</i>BHP_{dec}/(SS, DCE ou <i>n</i>-hexano): 2=2'(48h)=2''(48+48h); 1'(48h)=1''(48+48h)=[MoO₃(L)]_n; <i>t</i>BHP_{aq}/SS: 1'=2=2' ▪ ResultCat: 1/<i>t</i>BHP_{dec}/DCE/55°C -62% rend. ep., 48 h; 1/<i>t</i>BHP_{dec}/<i>n</i>-hexano/75 °C - 95% rend. ep., 48 h; 2/<i>t</i>BHP_{dec}/SS/55 °C- 87% rend. ep., 48 h. 	203
38	<p>[MoO₂X₂(H₂O)₂].Hdpa.Cl.H₂O: X=Cl, Hdpa=2,2'-bipiridilamónio</p>	 <p>; H₂O₂aq; MECN;50 °C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 80% e 55% rend.ep.(luz natural e escuro), 24 h. 	233

Legenda: **ReciclCat**= Reciclagem do catalisador (sem a separação do catalisador e com recarga de reagentes (rr); após a separação do catalisador (sc)). **EspCat caracterizadas**= caracterização de espécies de molibdênio após a reação catalítica. **ResultCat**= resultados catalíticos que se destacam no trabalho em questão. **n. exp.**= item não explorado no trabalho. **i'** = sólido recuperado após primeiro ensaio catalítico (i refere o número que designa o complexo de partida); **i''**= sólido recuperado após segundo ensaio catalítico. **SS**= ensaio realizado sem adição de solvente (outro para além do solvente da solução de oxidante). ↑ = valor aumenta; ↓ = valor diminui; ≅ - valor mantém-se. **Rend. ep.**= rendimento em epóxido.

1.5.2. Complexos carbonilo de molibdénio como precursores de espécies activas

1.5.2.1. Complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ e $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2\text{XL}]$ e respectivos oxocomplexos

Paralelamente à investigação que envolve complexos de dioxomolibdénio do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$, também a família dos complexos isoelectrónicos do tipo $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{X}]$, com $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ (anel ciclopentadienilo substituído ou não) tem sido explorada na epoxidação catalítica de olefinas em fase líquida. A síntese do primeiro complexo organometálico dioxomolibdénio(VI) remonta a 1963, com a formação de $[\text{CpMoO}_2\text{Cl}]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), obtido com baixos rendimentos a partir da oxidação do complexo de molibdénio(II) $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))]$, ao ar, na presença de HCl ¹⁹⁰. No entanto, a aplicação destes compostos em reacções catalíticas surgiu somente em 1991, com o grupo de Trost e Bergman, que investigaram o complexo $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) como catalisador para a epoxidação de várias olefinas (1 da Tabela 1.8). O desfasamento temporal entre a síntese e a primeira aplicação catalítica destes complexos deve-se, em parte, ao seu método de síntese pouco eficiente. A reacção de $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ com excesso de H_2O_2 , Ph_3COOH ou *t*BHP origina um peroxocomplexo $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O}_2)\text{OCl}]$, inactivo para a epoxidação catalítica de olefinas; o anel Cp^* manteve-se intacto nas condições reaccionais (1 da Tabela 1.8).

Em 2003 foi descoberto um método de preparação eficiente de complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{Cl}]$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ e $\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5$) a partir da descarbonilação oxidativa de $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (Figura 1.6, 2 da Tabela 1.8). Estes últimos complexos podem ser usados directamente como precursores em reacções de epoxidação de olefinas com *t*BHP sem afectar significativamente a velocidade inicial da reacção, o que evita um passo adicional da síntese do catalisador.

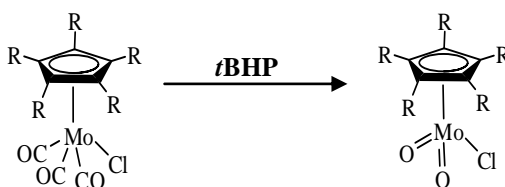


Figura 1.6. Descarbonilação oxidativa dos complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ com *t*BHP.

Existe uma dependência entre a actividade catalítica e os substituintes do ligando ciclopentadienilo (2 da Tabela 1.8). Apesar de os complexos com Cp' (Cp' = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5$) terem apresentado actividade catalítica semelhante num primeiro ensaio catalítico, o último mostrou-se estável em ciclos consecutivos, ao contrário do primeiro; a desactivação verificou-se igualmente com Cp*. Seguiram-se estudos com vários complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ e respectivos óxidos. Foram sintetizados e estudadas as propriedades catalíticas de complexos com diferentes ligandos X, entre eles, halogenetos (Cl, Br, I), alquilo (Me, Et) e CH_2CONH , assim como diferente número e tipo de substituintes do anel Cp' (3, 5, 7 da Tabela 1.8). Para além dos substituintes metilo e benzilo, foram preparados complexos com substituintes isopropilo, *terc*-butilo, acetato de metilo, mentilo, entre outros (7, 8, 10 e 11 da Tabela 1.8).

Martins *et al.* compararam os desempenhos catalíticos de complexos monoméricos do tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}]$, $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{Cl}]$ (Cp' = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{iPr})_4$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5$) com o de complexos diméricos do tipo $[(\text{Cp}'\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$ (Cp' = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{tBu})_3$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}(\text{iPr})_4$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5$), explorados pela primeira vez como catalisadores (8 da Tabela 1.8). Nesse trabalho o complexo dimérico $[(\text{Cp}'\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$, com Cp' = $\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5$, foi obtido facilmente através da oxidação de do precursor $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ com excesso de *t*BHP_{dec}. Foi notória a influência da estrutura do anel Cp' na actividade catalítica. Para o caso dos substituintes Me e *i*Pr, os compostos binucleares do tipo $[(\text{Cp}'\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$ foram mais activos que os mononucleares correspondentes, possivelmente devido a efeitos estereoquímicos; observou-se o oposto para o complexo binuclear com o substituinte Bz, cujo desempenho catalítico era o mais fraco entre os binucleares. A estabilidade dos complexos diméricos foi confirmada através de um segundo ciclo com o sólido recuperado (8 da Tabela 1.8). No caso do complexo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (Cp' = $\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5$) (supostamente o precursor de $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{Me}]$), testado no sistema reaccional Cy/*t*BHP_{dec}/55 °C, a conversão de olefina não avançou para além dos 82% (obtidos aos 30 min). Tal comportamento contrasta com o do análogo $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{Cl}]$ (2 da Tabela 1.8), na medida em que este permite a conversão completa da olefina após 4 h.

Para complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{R}]$ (R=alquilo) quanto mais substituído é o anel com grupos alquilo, mais baixa é a actividade catalítica: verificou-se melhor desempenho para o caso em que Cp é substituído com quatro grupos metilo ao invés de cinco (9 da Tabela 1.8). Nas condições oxidantes formaram-se complexos do tipo

$[\text{Cp}'\text{MoO}(\text{O}_2)\text{R}]$ e $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{R}]$ a partir de $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{R}]$. Estudos cinéticos detalhados para a reacção do composto $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ com *t*BHP confirmam que este se transforma rapidamente no óxido correspondente $[\text{CpMoO}_2\text{Me}]$ (9 da Tabela 1.8) ²³⁴. Este dioxocomplexo, por sua vez, na presença de um excesso de *t*BHP, origina o complexo $[\text{CpMoO}(\text{O}_2)\text{Me}]$, sendo ambos os compostos activos para a epoxidação de olefinas com *t*BHP_{dec}. Simultaneamente à formação do complexo peroxo, formou-se um complexo de cor azul, que não exibiu actividade catalítica.

Na tentativa de obter catalisadores enantioselectivos, foram sintetizados complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ (X=Me ou Cl) em que o anel ciclopentadienilo foi funcionalizado com substituintes quirais (10, 11 da Tabela 1.8). Estes foram testados na epoxidação de uma olefina proquiral, o *trans*-β-metilestireno (*tbms*), com *t*BHP_{dec} (t.a.). No caso do substituinte quiral mentilo (e X=Me), o excesso enantiomérico foi 19% (para 84% de rendimento em epóxido) que se manteve ao longo das 24 h de reacção, sugerindo que a estabilidade do catalisador era relativamente boa (10 da Tabela 1.8). A reacção do *tbms* com *t*BHP_{dec}, a 58 °C, na presença do complexo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, em que Cp estava funcionalizado com um aminoácido, foi mais rápida, mas associada a indução óptica foi mais fraca (ee sempre menor que 5%) (11 da Tabela 1.8). Neste caso, nem a diminuição da temperatura, nem a adição de co-solvente favoreceram a enantioselectividade, que foi sempre relativamente baixa, possivelmente devido à rotação livre do anel Cp, não impondo restrições estereoquímicas na interacção com a olefina ^{126, 235}.

A fixação da posição do anel de forma a evitar a rotação do grupo quiral poderia ser conseguida através da introdução de pontes ansa alquilo (entre o metal e o anel) com substituintes quirais nos ligandos (centros estereogénicos na cadeia lateral ansa) (12 da Tabela 1.8). No entanto, complexos tricarbonilo de molibdénio com uma ponte ansa de dois átomos de carbono substituída com grupos quirais foram testados na reacção *tbms/t*BHP_{dec}/t.a. e obtiveram-se excessos enantioméricos no máximo de 20% (12 da Tabela 1.8). Estes pobres resultados foram atribuídos à forte tensão no sistema cíclico, que resultou na decomposição do catalisador. De facto, complexos com pontes ansa mais curtas (com 2C) são mais sensíveis à temperatura, humidade e às condições oxidantes, em comparação com complexos com pontes ansa mais compridas (4C) ou com unidades cicloalquilo como pontes (12, 13, 14 da Tabela 1.8). Estas duas últimas estruturas referidas são mais estáveis à humidade e às condições oxidantes, não se

observando a sua decomposição ou quebra da ligação Mo-C da ponte durante a reacção catalítica. Mesmo à temperatura ambiente, complexos com pontes ansa do tipo VII com $n=1-3$ (Figura 1.7) possuem actividade catalítica comparável ou maior que a dos complexos $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Me}, \text{Et}$) para a epoxidação de Cy com *t*BHP à mesma temperatura (15 da Tabela 1.8). Apesar dos bons resultados, apenas os complexos III e IV (Figura 1.7) foram testados em catálise assimétrica, já referidos acima (12, Tabela 1.8).

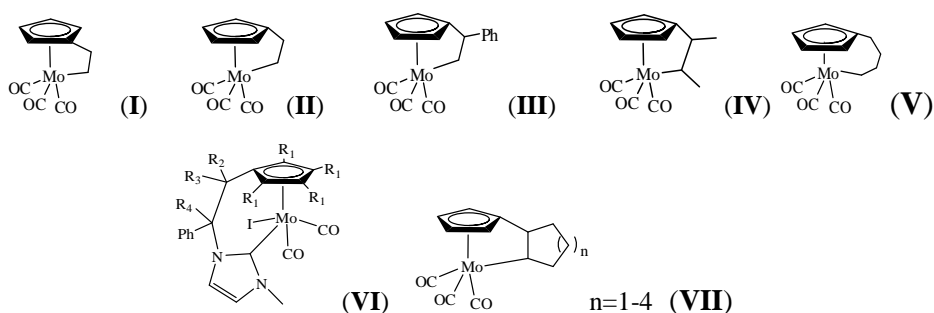


Figura 1.7. Complexos carbonilo de molibdénio com pontes ansa como possíveis precursores de catalisadores para a epoxidação de olefinas.

Mais recentemente surgiram derivados do tipo $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{XL}]$ em que um dos ligandos carbonilo é substituído por ligandos orgânicos heterocíclicos contendo azoto, designados NHC (carbenos *N*-heterocíclicos) e com capacidades reconhecidas em estabilizar complexos metálicos. Foi também sintetizado um complexo iónico, $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})\text{L}]\text{BF}_4$, com $\text{L}=1,3\text{-bis}(2,4,6\text{-trimetilfenil})\text{imidazol-2-ilideno}$ (16 da Tabela 1.8). O complexo iónico transformou-se em $[\text{CpMoO}_2\text{L}]\text{BF}_4$, estável nas condições catalíticas (Cy/*t*BHP_{dec}/55 °C) e com actividade similar à observada para $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ e $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$. Por seu lado, complexos neutros do tipo $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{X}(\text{NHC})]$ (complexos 1-5, Tabela 1.8) decompuseram-se em sais brometo ou polioxomolibdato de imidazólio e outros compostos não identificados, tendo apresentado desempenhos catalíticos muito semelhantes. Complexos neutros de Mo com uma ponte ansa estabelecida entre o ligando NHC e o anel Cp (Complexos VI, Figura 1.7) possuem menor actividade que os complexos $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}]$ e que complexos neutros ou iónicos com NHC como ligandos (sem participar numa ponte ansa) quando aplicados na epoxidação de olefinas (3, 6 e 16, Tabela 1.8).

Tabela 1.8. Aplicação de complexos carbonilo de molibdénio com ligandos ciclopentadienilo e respectivos óxidos em reacções de epoxidação de olefinas.


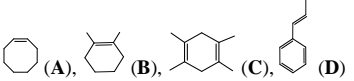
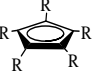
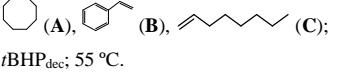
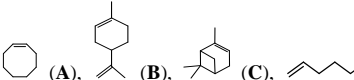


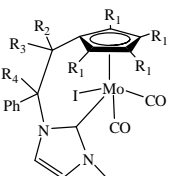

	Complexos	Sistema reaccional	Observações	Ref.
1	 $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$: $\text{Cp}^* = \text{Cp}^*(\text{R})$, $\text{R} = \text{Me}$	 (A), (B), (C), (D) (E); <i>t</i> BHP (em 2,2,4-trimetilpentano ou tolueno); benzeno, tolueno.; t.a., 45 ou 60 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RecielCat: $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O}_2)\text{OCl}]$ inactivo. ▪ EspCat caracterizadas: Reacção com H_2O_2, Ph_3COOH ou <i>t</i>BHP sem olefina – $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O}_2)\text{OCl}]$. ▪ ResultCat: A -80% rend. ep., 60 °C, 4 h; E - 99% rend. ep., t.a., 1h. 	236, 237
2	 $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $\text{R} = \text{H}$ (1), Me (2), Bz (3) $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$, $\text{R} = \text{H}$ (4), Me (5), Bz (6)	 (A), (B), (C); <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RecielCat: 3 ensaios catalíticos (rr) - 6 –actividade \cong e (4, 5)/SS - actividade ↓. ▪ EspCat caracterizadas: (1,2, 3) + <i>t</i>BHP = 4,5,6, respectivamente. ▪ ResultCat: (4 ou 6)/A: 100 % rend. ep., 4 h; 5/A: no máximo de 60 % rend. ep. 	238
3	$[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$: $\text{Cp}^* = \text{Cp}^*(\text{R})$, $\text{X} = \text{Me}$ (1), $\text{X} = \text{Cl}$ (2)	 (A), (B), (C), (D), (E); <i>t</i> BHP _{dec} , <i>t</i> BHP _{aq} H_2O_2 aq; 30-55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RecielCat: 2/A/<i>t</i>BHP_{dec}/55 °C- 2 ensaios catalíticos (rr e sc) - actividade ↓. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 2/A/<i>t</i>BHP_{dec}/55 °C -90 % rend. ep., 50 min. 	239, 240
4	$[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{X}]$: $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Cp}^* = \text{Cp}^*(\text{R})$, $\text{R} = \text{Ph}$ e $\text{R}_1 = \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O}$	 <i>t</i> BHP _{dec} ; CDCl_3 ; 25 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RecielCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: Perda do ligando Cp^*. ▪ ResultCat: 100% rend. ep., 19 h. 	241
5	$[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$: $\text{Cp}^* = \text{Cp}^*(\text{R})$, $\text{X} = \text{CH}_2\text{CONH}_2$	 <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RecielCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 80% rend. ep., 2 h. 	242
6	 $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$ (1) $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Me}$ (2) $\text{R}_1 = \text{Bz}$, $\text{R}_2 = \text{Ph}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$ (3)	 <i>t</i> BHP _{dec} ; CHCl_3 ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RecielCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 3 - 91% rend. ep., 20 h; 2 - 25% rend. ep., 20 h. 	243

Tabela 1.8. Continuação.





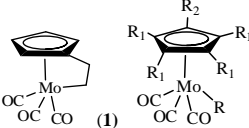



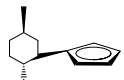





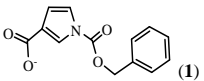


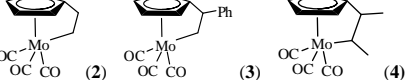




7	[Cp'Mo(CO) ₃ X]: X=Cl, Cp'=  , R=H (1), COOMe (2)	 , <i>t</i> BHP _{dec} , 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ReciclCat: n. exp. EspCat caracterizadas: n. exp. ResultCat: 1: 100% rend. ep., 4 h 	244
8	Cp' =  [Cp'MoO ₂ Cl]: R=Bz (1), H (2), Me (3), ⁱ Pr (4) [Cp'Mo(CO) ₃ Me], R=Bz (5) [(Cp'MoO ₂) ₂ (μ-O)]: R=Bz (6), Me (7), ^t Bu (8), ⁱ Pr (9)	 ; N ₂ ; <i>t</i> BHP _{dec} , <i>t</i> BHP _{aq} , H ₂ O ₂ aq.; CHCl ₃ seco; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ReciclCat: (7, 8 ou 9)/<i>t</i>BHP_{dec} - 2 ensaios catalíticos (sc) - atividade ≡. EspCat caracterizadas: 7 mantém ligando Cp'. ResultCat: (1 ou 2)/<i>t</i>BHP_{dec} - 100% rend. ep., 3,5 h; 5/<i>t</i>BHP_{dec} - 82% rend. ep., 30 min. 	245
9	 R= Me, R ₁ =R ₂ =H (2) R=Et, R ₁ =R ₂ =H (3) R= Me, R ₁ =R ₂ = Me (4) R= Me, R ₁ = Me, R ₂ =H (5)	 ,  ,  <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ReciclCat: (1 ou 2) / A- 5 ensaios catalíticos (rr) – atividade ≡ ; 2/A- 2 ensaios catalíticos (sc) – atividade ≡. EspCat caracterizadas: 2+<i>t</i>BHP_{dec}= [Cp'Mo(O₂OMe)]+[Cp'MoO₂Me] ResultCat: 2/A-75% rend. ep., 1 h ; 2/C- 45% rend. ep., 24 h. 	246
10	 [Cp'Mo(CO) ₃ X]: X=Cl, Cp'= 	 ,  ,  ; N ₂ ; <i>t</i> BHP _{dec} ; CHCl ₃ , 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ReciclCat: n. exp. EspCat caracterizadas: n. exp. ResultCat: A - 100% rend. ep., 4 h; B - 84% rend. ep., ee=19%, 4 h. 	235
11	[Cp'Mo(CO) ₃ X]: X=Me, Cp'=  , R=  (1)	 ; <i>t</i> BHP _{dec} , H ₂ O ₂ ureia, CHP; SS, CHCl ₃ , tolueno, metanol, CH ₂ Cl ₂ , [bmim]BF ₄ , 7-58 °C .	<ul style="list-style-type: none"> ReciclCat: <i>t</i>BHP_{dec}/SS-2 ensaios catalítico (sc)- atividade ↓. EspCat caracterizadas: 1+ <i>t</i>BHP_{dec} -descarbonilação completa às 2 h, mantém ligando Cp'; 1*=mistura de espécies metálicas. ResultCat: SS/ <i>t</i>BHP_{dec} /58 °C-84% rend ep., ee<5%, 24 h. 	126
12	[Cp'Mo(CO) ₃ X]: Cp'=  , X=Me (1)  (2) (3) (4)	 ,  ; <i>t</i> BHP _{dec} ; SS, tolueno; 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ReciclCat: n. exp. EspCat caracterizadas: (2 ou 3) + <i>t</i>BHP_{dec} - decomposição lenta dos complexos. ResultCat: 1/A- 80% rend. ep., 100 min; 3/B -66% rend. ep., 4 h, ee ≤20%. 	247
13		 ; <i>t</i> BHP _{dec} .; 55°C.	<ul style="list-style-type: none"> ReciclCat: ensaios catalíticos (rr) - atividade ≡. EspCat caracterizadas: n. exp. ResultCat: ≥90% rend. ep., 100 min. 	248

Tabela 1.8. Conclusão.

14		 <i>t</i> BHP _{dec} ; CH ₂ Cl ₂ ; t.a..	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: A-100% rend. ep., 1.5 h; C- 75% rend. ep., 24 h (Razão epóxidos <i>cis:trans</i> =95:5). 	249
15	 n= 1 (1a), 2 (1b), 3 (1c), 4 (1d) [Cp*Mo(CO) ₃ X], Cp* = , X=Me (3a), X=Cl (3b)	 <i>t</i> BHP _{dec} ; CH ₂ Cl ₂ ; t.a. ou 55 ° C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: (1a,1b ,1c ou 2)/A/t.a. - 95-96% rend. ep., 30 min. 	250
16	 X= Br, R ₁ =R ₂ =Me (1) X= Br, R ₁ =R ₂ = ⁿ Pr (2) X= Br, R ₁ =R ₂ =Mes (3) X= Br, R ₁ =R ₂ =Bz (4a) X= Cl, R ₁ =R ₂ =Bz (4b) X= Br, R ₁ =Me, R ₂ = ⁿ Pr (5) [Cp*Mo(CO) ₃ X]: Cp* = , X=Br (7)	 X=MeCN, R ₁ =R ₂ =Mes (6) ; <i>t</i> BHP _{dec} ; 55 ° C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n.exp. ▪ EspCat caracterizadas: 6 + <i>t</i>BHP_{dec} = [CpMoO₂(L)]BF₄ (atividade similar à de 6) (1, 2, 3, 4 ou 5) + <i>t</i>BHP_{dec} = [CpMoO₂(L)Br] – decompõem-se em sais de imidazólio (brometo ou polioxomolibdato). ▪ ResultCat: 6- 90% rend. ep., 8 h; 3-40% rend. ep., 24 h. 	251

Legenda: **ReciclCat**= Reciclagem do catalisador (sem a separação do catalisador e com recarga de reagentes (rr); após a separação do catalisador (sc). **EspCat caracterizadas**= caracterização de espécies de molibdênio após a reação catalítica. **ResultCat**= resultados catalíticos que se destacam no trabalho em questão. **n. exp.**= item não explorado no trabalho. **i°** = sólido recuperado após primeiro ensaio catalítico (**i** refere o número que designa o complexo de partida). **SS**= ensaio realizado sem adição de solvente (outro para além do solvente da solução de oxidante).; **↑** = valor aumenta; **↓** = valor diminui; **≡**=valor mantém-se. **Rend. ep.**= rendimento em epóxido. **Select. ep.**=selectividade para o epóxido. **ee**=excesso enantiomérico.

1.5.2.2. Carbonilo-complexos de molibdénio do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_m\text{L}]$, $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{L})_n]$ e $[\text{Mo}(\text{alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{L})_n]$, $n \in \{1,2\}$, $m \in \{2,3,4\}$

Embora menos explorados, também complexos carbonilo de molibdénio sem ligandos Cp podem ser aplicados como precursores de catalisadores para a epoxidação de olefinas (Tabela 1.9). Os primeiros estudos referem-se ao complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, pré-catalisador efectivo para o processo de epoxidação em fase homogénea de propileno, e usado muitas vezes como composto modelo em trabalhos que exploram o mecanismo reaccional e a cinética da reacção (1 da Tabela 1.9) ²⁵²⁻²⁵⁴.

Tetracarbonilo-complexos de molibdénio $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ (L= bipy ou di-^tBu-bipy) podem ser facilmente sintetizados a partir da reacção de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ com o ligando L em tolueno a 110°C, sob radiação microondas. A descarbonilação oxidativa dos complexos $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ com *t*BHP em excesso deu-se rapidamente e com elevado rendimento, originando um polímero de cadeia linear $[\text{MoO}_3\text{L}]_n$ e um complexo polinuclear $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}^t\text{Bu-bipy})_4]$, com estrutura de um cubano em que o centro é $[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-O})_4]$ (2 da Tabela 1.9). A reacção de epoxidação de Cy com *t*BHP_{dec} a 55 °C, usando DCE como solvente, foi mais rápida na presença dos complexos oxidados comparativamente aos respectivos complexos precursores que sofrem, primeiramente, o passo de descarbonilação oxidativa. O aquecimento com microondas (MO) teve um efeito benéfico quando comparado com o aquecimento recorrendo a um banho de óleo. Com aquecimento por MO, a reacção do Cy na presença do complexo $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}^t\text{Bu-bipy})_4]$ foi quase completa (97% de conversão) após 6 h a 55 °C e completa ao fim de uma hora a 75 °C; a actividade catalítica manteve-se mais ou menos constante em sucessivas reutilizações.

Perante o sucesso da aplicação de complexos do tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2\text{L}]$ (X=Cl, Br) em vários tipos de reacções catalíticas ^{255,256,257}, o seu desempenho foi recentemente explorado na epoxidação de olefinas, com peróxidos orgânicos (3-6 da Tabela 1.9). Os complexos de molibdénio(II) possuindo o grupo $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}^+$ têm como vantagens um processo de síntese relativamente simples e a versatilidade, pois permitem a introdução de uma variedade de ligandos ²⁵⁸. Face a isto, em 2007, foram explorados complexos do tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2\text{L}]$, em que $\text{X} \in \{\text{Cl}, \text{Br}\}$, $\text{alilo} \in \{\text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_5\text{O}\}$ e L é um derivado de 1,4-diazabutadieno ²⁵⁹, como precursores para a epoxidação de olefinas lineares e cíclicas com *t*BHP, a 55 °C (3 da Tabela 1.9). Nesse trabalho,

também os respectivos precursores $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ foram investigados para a mesma reacção. De um modo geral, a actividade catalítica foi maior no caso dos complexos com $\text{X}=\text{Cl}$ em relação a $\text{X}=\text{Br}$ e para L monodentado em comparação com L bidentado; a actividade catalítica foi também influenciada pela natureza do ligando alilo. A reacção do Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ a 55 °C foi mais rápida no caso do precursor com $\text{X}=\text{Cl}$ e alilo= C_3H_5 (ca. 90% conversão aos 10 min). Verificou-se que as espécies activas podem ser dímeros com duas pontes de oxigénio do tipo $[\text{MoO}_2\text{L}(\mu\text{-O})]_2$, a que pode estar associada a formação paralela do dímero só com uma ponte $[(\text{MoO}_2\text{L})_2(\mu\text{-O})]$. Actividades catalíticas inferiores foram observadas para complexos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Br}(\text{CO})_2(\text{L})]$ com ligandos L bidentados derivados de imidazolo: 33-64% de conversão do Cy às 24 h (4 da Tabela 1.9). Dos complexos mononucleares, o complexo **3** com o ligando menos volumoso (2-(2'-piridil)imidazolo) apresentou o melhor desempenho catalítico, possivelmente devido a impedimentos estereoquímicos menos significantes que nos restantes, enquanto que o **4** com dois grupos NH no ligando foi o menos activo, o que se atribui a possíveis ligações de hidrogénio com o oxidante. No mesmo trabalho, o complexo dimérico $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-L})]$ ($\text{L}=\text{N,N}'\text{-bis-(2'-piridinocarboxamida)-1,2-etano}$) foi o que apresentou maior actividade (mantendo as razões molares complexo: Cy: $t\text{BHP}$): 80% de conversão às 24 h). De notar que este último foi mais activo ainda para a epoxidação de estireno sob condições oxidantes similares: 90% de conversão às 24 h.

Mais recentemente, foram investigados complexos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{Cl}(\text{CO})_2\text{L}]$ com um ligando NHC e o seu precursor da síntese, cujo $\text{L}=\text{MeCN}$. Estes complexos originaram espécies bastante activas para a epoxidação de Cy com H_2O_2 a 70 °C (MECN como solvente): ambos deram 100% de rendimento em 1,2-epoxiciclooctano após 8 h (5 da Tabela 1.9). A caracterização dos sólidos recuperados após a reacção usando os complexos com ligandos NHC indicou a perda dos alilo e a protonação do ligando NHC nas condições reaccionais, com formação de um catião imidazólio $[\text{bis-NHCH}_2]^2+$. O uso de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ como oxidante na reacção catalítica tornou-a mais lenta.

O complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}]$ (L =ligando tetradentado) foi testado como precursor para a reacção do Cy (7 da Tabela 1.9), tendo registado menor actividade que o dioxocomplexo correspondente $[\text{MoO}_2\text{L}]$ e esta diferença foi mais visível a temperaturas mais baixas (36 da Tabela 1.7). Apesar de o complexo precursor ter sido sujeito a um processo de descarbonilação oxidativa com $t\text{BHP}$ antes do início da reacção com o substrato, esta pode

não ter sido completa nos primeiros instantes da reacção, continuando mesmo após adição de olefina; temperaturas mais elevadas aceleraram a descarbonilação oxidativa (36 da Tabela 1.7).

Com a possibilidade da aplicação directa e eficaz de tricarbonilo-complexos com anel Cp em reacções de epoxidação, surgiram outras famílias de complexos de molibdénio deste tipo (8-10 da Tabela 1.9). Que se tenha conhecimento, tal aconteceu somente em 2006 quando um complexo do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]$, com o ligando tridentado 1,1,1-triaminometiletano, foi sintetizado e testado como um precursor de catalisador para a epoxidação de várias olefinas (8 da Tabela 1.9); no caso da reacção do Cy, a 55 °C, foi observado um período de indução associado ao processo de descarbonilação, dando 64% de rendimento em epóxido às 24 h. Adicionalmente, os complexos heptacoordenados da família $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L}]$, com $\text{X} \in \{\text{I}, \text{Br}\}$ e $\text{L} \in \{\text{MeCN}, \text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\}$, para além de formarem complexos estáveis num segundo ensaio catalítico e serem fáceis de manusear, são complexos activos e sobretudo bastante selectivos para o epóxido no caso da reacção de olefinas cíclicas e terminais, como Cy e estireno (9 da Tabela 1.9).²⁶⁰. Complexos $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{L}]$ (L = aminoácidos triptofano ou fenilalanina) e os seus precursores $[\text{MoI}_2(\text{CO})_3\text{L}_2]$ (L=MeCN) foram também estudados como precursores catalíticos: para o sistema reaccional Cy/*t*BHP_{dec}/CH₂Cl₂/55 °C a conversão máxima (81%) foi obtida com o precursor (10 da Tabela 1.9).

Tabela 1.9. Aplicações catalíticas de complexos carbonilo de molibdénio do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_m\text{L}]$, $[\text{Mo}(\text{alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{L})_n]$, $[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{L})_n]$ e $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-L})]$, em que $n \in \{1,2\}$ e $m \in \{2,3,4\}$ (as estruturas na primeira coluna são do ligando L).


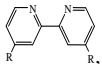

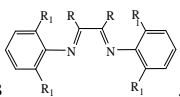
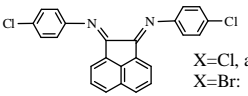
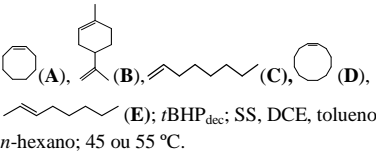
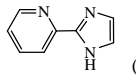
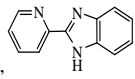
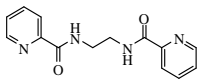
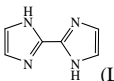
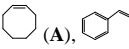
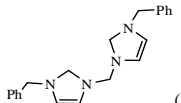

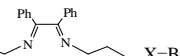


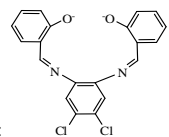


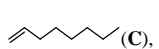
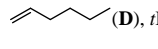
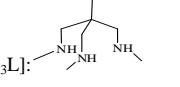



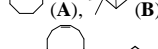

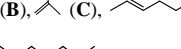
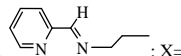


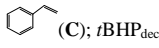
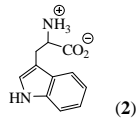
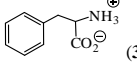


	Ligandos	Sistema reaccional	Observações	Ref.
1	$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$	 , $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 50% rend. ep., 24 h 	207
2	$[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_1]$ (1) ; $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ (2); $[\text{MoO}_3(\text{L}_1)]$ (3); $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{L}_2)_4]$ (4)  , R=H (L_1) ; R= $t\text{Bu}$ (L_2)	 ; $t\text{BHP}_{\text{dec}}$; DCE; 55 ou 75 °C; aquecimento com banho de óleo (BO) ou microondas (MO).	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: (1,2 ou 3)/BO/55 °C - 2 ensaios catalíticos de 24 h (rr) - actividade ↑. ▪ EspCat caracterizadas: 1'=3=3'; 4=4'; 3'(MO, 55 °C)=3'(BO, 75 °C)=3. ▪ ResultCat: 4/MO/55 °C - 97 % rend. ep., 6 h; ▪ (3,4)/MO/75 °C: 100% rend. ep., 1 h. 	184
3	$[\text{Mo}(\text{alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{L})_n]$: n=2, L=MeCN, X=Cl, alilo= $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ (1) X=Br, alilo= $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ (2) X=Cl, alilo= $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}$ (3)  , n=1, DAB  , n=1, X=Cl, alilo= $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ (6); X=Br: alilo= $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ (7), $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{O}$ (8)	 (A), (B), (C), (D), (E); $t\text{BHP}_{\text{dec}}$; SS, DCE, tolueno, n-hexano; 45 ou 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: 2 ensaios catalíticos (rr, 45 °C)- 1, 4, 6 e 7 - actividade ↓ e 2 e 8 - actividade ≡; ▪ EspCat caracterizadas: 4'=[$(\text{MoO}_2\text{L})(\mu\text{-O})$]$_2$ ▪ ResultCat: 1/A/SS/55 °C - 90% rend. ep., 10 min; 8/A/solvente: 100% rend. ep., 6 h; 4' - 75% rend. ep., 24 h. 	259
4	$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\text{L}]$: X=Br, L= L_1 (1), L= L_2 (2), L= L_4 (4) $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-L})]$: X=Br, L= L_3 (3)  (L_1) ,  (L_2)  (L_3) ,  (L_4)	 (A), (B); $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, CH_2Cl_2 , 55 °C.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ReciclCat: n. exp. ▪ EspCat caracterizadas: n. exp. ▪ ResultCat: 3/B: 90% rend. ep., 24 h. 	258

Tabela 1.9. Conclusão.

<p>5</p> <p>$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{L})_n]$: X=Cl, n=2, L=MeCN (1); n=1,  (2)</p>	<p>; $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$. ou $t\text{BHP}_{\text{dec}}$; MeCN, CHCl_3; 55 ou 70 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: (1 ou 2)/H_2O_2/MeCN - 2 ensaios catalíticos (rr) - actividade ↑; 2/H_2O_2/MeCN - 2 ensaios catalíticos (sc) - actividade ↓. 261</p> <p>▪ Espcat caracterizadas: 2/H_2O_2/MeCN- decomposição em $[\text{bis- NHCH}_2]^{2+}$</p> <p>▪ ResultCat: (1 ou 2)/H_2O_2/MeCN/80 °C - 100% rend. ep., 8 h.</p>
<p>6</p> <p>$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_n]$: n=2, L=MeCN, X=Br (1), X=Cl (2) n=1, , X=Br (3), X=Cl(4)</p>	<p> (A),  (B); $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, CH_2Cl_2, 55 °C</p>	<p>▪ ReciclCat: n. exp.</p> <p>▪ EspCat caracterizadas: n. exp. 262</p> <p>▪ ResultCat: A - 99-100% rend. ep., 24 h</p>
<p>7</p> <p>$[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}]$: </p>	<p> (A),  (B),  (C),  (D), $t\text{BHP}_{\text{dec}}$; CH_2Cl_2; 25, 45 ou 65 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: n. exp.</p> <p>▪ EspCat caracterizadas: n. exp. 232</p> <p>▪ ResultCat: 1/A/65 °C - 91% rend. ep., 2 h.</p>
<p>8</p> <p>$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]$: </p>	<p> (A),  (B),  (C),  (D),  (E),  (F); $t\text{BHP}_{\text{dec}}$; 55 °C</p>	<p>▪ ReciclCat: 2 ensaios catalíticos (sólido previamente oxidado no 1º ciclo) - actividade ↑. 226</p> <p>▪ EspCat caracterizadas: n. exp.</p> <p>▪ ResultCat: A- 64% rend. ep., 24 h.</p>
<p>9</p> <p>$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3(\text{L})_n]$: n=2, L= MeCN : X=I (1), X=Br (2); n=1,  : X=I (3), X=Br (4).</p>	<p> (A),  (B),  (C); $t\text{BHP}_{\text{dec}}$; CH_2Cl_2; 55 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: (1 ou 3)/A - 2 ensaios catalíticos (rr) - actividade ≡. 260</p> <p>▪ EspCat caracterizadas: n. exp.</p> <p>▪ ResultCat: 2/A- ca.100% rend. ep., 24 h</p>
<p>10</p> <p>$[\text{MoX}_2(\text{CO})_3\text{L}]$: L=MeCN (1)  (2)  (3)</p>	<p> (A),  (B); $t\text{BHP}_{\text{dec}}$; CH_2Cl_2; 55 °C.</p>	<p>▪ ReciclCat: n. exp.</p> <p>▪ EspCat caracterizadas: n. exp.</p> <p>▪ ResultCat: 1/A- 81% rend. ep., 24 h. 263</p>

Legenda: **ReciclCat**= Reciclagem do catalisador (sem a separação do catalisador e com recarga de reagentes (rr); após a separação do catalisador (sc). **EspCat caracterizadas**= caracterização de espécies de molibdénio após a reacção catalítica. **ResultCat**= resultados catalíticos que se destacam no trabalho em questão. **n. exp.**= item não explorado no trabalho; **i**º = sólido recuperado após ensaio catalítico (**i** refere o número que designa o complexo de partida). **SS**= ensaio realizado sem adição de solvente (outro para além do da solução de oxidante). ↑ = valor aumenta; ↓ = valor diminui; ≡= valor mantém-se. **Rend. ep.**= rendimento em epóxido.

1.6. Mecanismos reaccionais de epoxidação de olefinas na presença de complexos de molibdénio dos tipos referidos na secção 1.5

Apesar dos inúmeros trabalhos que contemplam a elevada actividade catalítica de complexos de molibdénio para a epoxidação de olefinas, persiste ainda alguma controvérsia associada ao mecanismo reaccional. Na tentativa de esclarecer os estados de transição envolvidos e os passos elementares que o constituem, têm vindo a ser realizados estudos baseados em testes catalíticos, análises espectroscópicas e química computacional^{197, 264-268}. Os elevados rendimentos em epóxidos e a estereoespecificidade das reacções de olefinas com hidroperóxidos orgânicos, na presença de complexos de molibdénio são consistentes com um mecanismo heterolítico^{13, 45, 204, 264}. Esta hipótese é, muitas vezes, suportada através de um teste catalítico em que se adiciona um captador de radicais livres à mistura reaccional e se observa a sua influência na velocidade da reacção: um decréscimo na actividade catalítica indicaria a presença de radicais livres^{197, 198, 269}. Existem, no entanto, referências a alguns sistemas catalíticos em que se dá a cisão homolítica do oxidante, com a formação de radicais livres²⁷⁰.

Mimoun foi pioneiro no estudo da cinética da epoxidação estequiométrica com o complexo diperoxo de molibdénio $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{HMPT})]$, em que $\text{HMPT} = \text{OP}\{(\text{N}(\text{Me})_2)_3\}$, e propôs um mecanismo com três passos elementares²⁷¹ (Figura 1.8): (1) coordenação da olefina ao metal formando o complexo intermediário **A**; (2) inserção da olefina numa ligação metal-peroxo com consequente formação do intermediário **B** com um anel de cinco lados, um centro metálico e um grupo peroxo e (3) decomposição irreversível do **B**, com a formação do epóxido e do complexo monoperoxo.

Dois anos mais tarde, o grupo de Sharpless investigou a reacção de epoxidação estequiométrica do *trans*-ciclododeceno com $[\text{Mo}(^{18}\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{HMPT})]$; formou-se trans-epoxiciclododecano sem incorporação do isótopo ^{18}O , confirmando que o átomo de oxigénio do epóxido formado provinha dos ligandos peroxo^{271, 272}. No entanto, estudos em que se comparou o efeito de substituintes nas velocidades relativas de várias reacções de transferência de oxigénio indicaram a existência de duas classes de reacções: umas ocorrem através de um estado de transição cíclico de cinco lados (ex. adição de OsO_4 a ligações $\text{C}=\text{C}$ ²⁷³) e outras via um estado de transição cíclico de três lados (ex. epoxidação de olefinas com ácido peracético)^{271, 272}. A similaridade do desempenho de

[Mo(O)(O₂)₂(HMPT)] na epoxidação de olefinas com o de perácidos sugeriu a existência de um mecanismo alternativo ao de Mimoun. Sharpless defendeu a transferência directa do oxigénio de um dos grupos peroxo (sem pré-coordenação da olefina ao metal) para a olefina, através de um estado de transição formado por um anel de três lados (**C**, Figura 1.8).

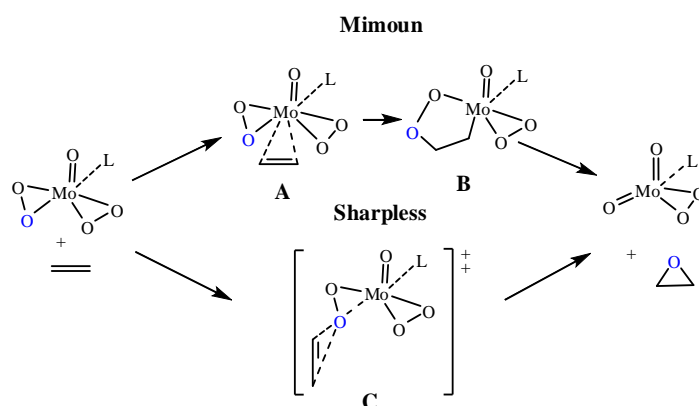


Figura 1.8. Mecanismos de epoxidação estequiométrica de olefinas propostos por Mimoun²⁷¹ e Sharpless²⁷².

Esta contradição permaneceu em debate alguns anos e o mecanismo só foi clarificado mais tarde recorrendo a cálculos teóricos (cálculos DFT)^{271, 274, 275}. Os cálculos permitiram excluir o mecanismo de Mimoun, uma vez que a formação do intermediário **B** (Figura 1.8) exigiria elevadas energias de activação e, mesmo que este se formasse, a sua decomposição originaria, por cicloneversão, o aldeído e não o epóxido²⁷⁴. A epoxidação de olefinas com complexos diperoxo de molibdénio [MoO(O₂)OPR₃] (R=H, Me) ocorre num só passo por ataque directo da olefina ao grupo peroxo e o estado de transição é uma estrutura espiro, tal como proposto por Sharpless^{271, 274}. O mecanismo directo (Sharpless) é aplicável para complexos mono ou diperoxo de molibdénio com diferentes ligandos e para reacção com diferentes olefinas²⁷⁵⁻²⁷⁷.

Se o mecanismo de epoxidação estequiométrica com peroxocomplexos de molibdénio estava esclarecido, o mecanismo da reacção catalítica continuava por desvendar. Mimoun estendeu os estudos à epoxidação catalítica de olefinas com hidroperóxidos na presença de complexos dioxo do tipo [MoO₂Cl₂L₂] (L=DMF, HMPT), cujo mecanismo se mostrou ser dependente da fonte de oxigénio. A epoxidação de 2-metil-2-penteno com Ph₃COOH, na presença do complexo [MoO₂Cl₂(DMF)₂] (grupo

dioxo marcado com ^{18}O) resultou na formação de um epóxido não marcado e de Ph_3COH com cerca de 80% do ^{18}O presente no complexo de partida; com $t\text{BHP}$ tal não ocorreu, formando-se o epóxido e o $t\text{BuOH}$ sem ^{18}O . Deste modo confirmou-se que, com $t\text{BHP}$, não se formavam espécies peroxo e que as espécies activas teriam um grupo $\text{OO}-t\text{Bu}$, o que concorda com o observado por Sharpless na epoxidação de ciclododeceno na presença de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]^{254}$.

O grupo de Thiel investigou o mecanismo de epoxidação de olefinas com hidroperóxidos de alquilo (ROOH , $\text{R}=\text{H}$ ou alquilo), na presença de complexos peroxo de molibdénio heptacoordenados do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$, em que L são ligandos bidentados pirazolilpiridinas. Estudos espectroscópicos e cinéticos suportaram um mecanismo de epoxidação de olefinas em que as espécies activas são complexos hidroperóxidos/alquilperóxidos (dependendo se o oxidante era H_2O_2 ou um hidroperóxido de alquilo, respectivamente) formadas através da coordenação do agente oxidante ROOH ao centro metálico e a transferência do protão do ROOH para um dos ligandos η^2 -peroxo para formar um η^1 -hidroperoxo (Figura 1.9) ²⁷⁸⁻²⁸⁰. A passagem do modo de coordenação do grupo $-\text{OOR}$ de η^1 para η^2 permite a sua activação (tornando-o mais electrofílico) para a transferência do átomo de oxigénio para a olefina. Confirmou-se que o oxigénio transferido para a olefina não tem origem na fracção $\{\text{MoO}(\text{O}_2)_2\}$ do complexo ^{278, 280}, mas sim no oxidante adicionado. Por fim, o ligando alcoolato formado aceita o protão do ligando η^1 -hidroperoxo, regenerando-se o complexo diperoxo original com a formação de ROH como subproduto derivado do oxidante ROOH .

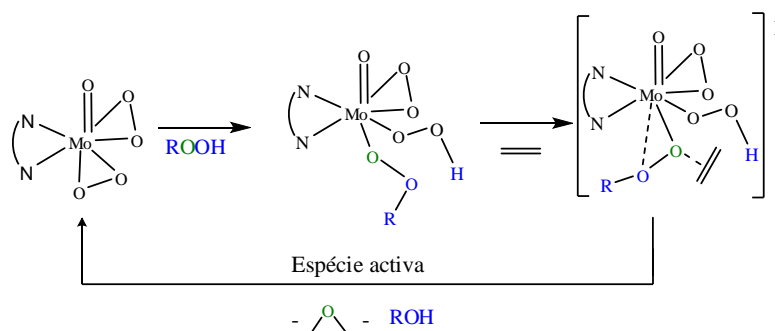


Figura 1.9. Mecanismo de epoxidação catalítica de olefinas com ROOH ($\text{R}=\text{H}$, $t\text{Bu}$) proposto por Thiel, para complexos do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$ (L =ligando bidentado derivado da pirazolilpiridina).

Enquanto para os complexos peroxo de molibdénio existiam estudos sobre a natureza das espécies activas quando o oxidante era *t*BHP²⁸¹, até 2000 não houve um grande investimento em estudos similares para complexos de oxomolibdénio. Para sistemas de epoxidação com *t*BHP (ou ROOH em que R=*terc*-butilo), na presença de complexos do tipo [MoO₂X₂L] (X ∈ { Cl, Br, Me } e L= ligandos bidentados derivados de bipy, bipym ou DAB), foi proposto que, num primeiro passo, o hidrogénio de ROOH era transferido para um dos átomos de oxigénio terminais (“Mo=O transformado em Mo-OH”) e o grupo –OOR coordenava como um sétimo ligando através do oxigénio α (I, Figura 1.10) em modo η¹ ao centro metálico, formando-se um complexo alquilperóxido como espécie activa (Figura 1.11)^{197, 198, 268}.

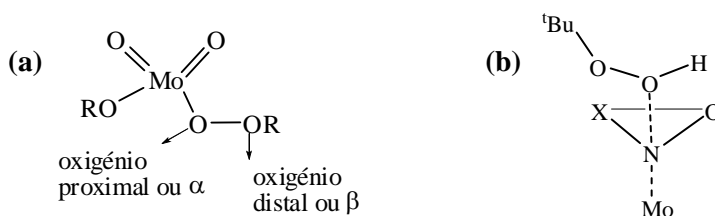


Figura 1.10. **a-** Designação dos oxigénios α e β no complexo alquilperóxido; **b -** Representação esquemática da aproximação do oxidante *t*BHP à face ONX do complexo [MoO₂X₂L].

A adição do oxidante ao complexo (pré-requisito para a transferência do átomo de hidrogénio e a activação do *t*BHP) tem lugar na face NOX (II, Figura 1.10) do octaedro¹⁹⁷. Para estes sistemas as propostas mecanísticas assentaram em estudos de espectroscopia, cálculos DFT e dados experimentais e excluíram a formação de espécies η²-mono ou diperoxo^{197, 269}.

Como referido na secção anterior, o [Cp*MoO₂Cl] foi o primeiro complexo de molibdénio organometálico a ser testado como catalisador para a epoxidação de olefinas²³⁶, formando-se o complexo [Cp*Mo(O₂)OCl], inactivo para a mesma reacção^{236, 237}. Só muito recentemente foram realizados estudos experimentais (cinéticos e espectroscópicos) e teóricos (cálculos DFT) detalhados para complexos deste tipo^{234, 266, 267}. A reacção de [CpMo(CO)₃Me] (**1**) com *t*BHP origina primeiramente o dioxocomplexo [CpMoO₂Me] (**2**) que, por sua vez, pode reagir com *t*BHP para formar o peroxocomplexo [CpMo(O₂)OMe] (**3**)²⁶⁷. Tanto o composto **2** como o **3** são activos para a epoxidação de

olefinas com *t*BHP, o que contrasta com a inatividade do peroxocomplexo $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O}_2)\text{OCl}]$ formado a partir de $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ ²³⁶.

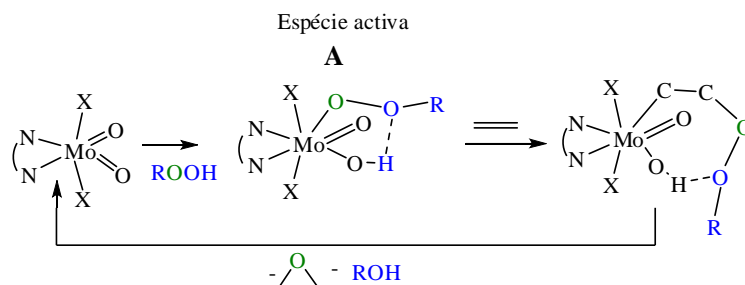


Figura 1.11. Mecanismo proposto para a reacção de epoxidação de olefinas com ROOH (ou *t*BHP quando R=*terc*-butilo) na presença de complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$, com X=Cl, Br, Me ^{197, 198, 268, 269}.

De um modo similar ao descrito para complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$, a reacção do complexo (1) com o oxidante origina alquilperoxocomplexos, resultante da coordenação do oxidante ao metal pelo oxigénio α, estando o átomo de oxigénio β envolvido numa ligação de hidrogénio com o grupo “Mo-OH” (A, Figura 1.11; Figura 1.12) ²⁶⁷.

Muito recentemente, foram descritas espécies activas de natureza diferente para os complexos $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ usando CHCl_3 como solvente (aplicado comumente nas reacções de epoxidação com este tipo de complexos) e $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ em água (resultante da dissociação do complexo $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$ no meio aquoso) recorrendo a cálculos de DFT para a epoxidação de etileno com H_2O_2 ou MeOOH (escolhido como modelo para o *t*BHP) ²⁶⁶. Estes estudos sugerem que o passo de activação do oxidante para as reacções com $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ e $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ segue um mecanismo similar ao descrito na ref. ²⁶⁷ para o complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$, com a formação de um intermediário alquilperóxido/hidroperóxido consoante o oxidante. No entanto, para os complexos anteriores os intermediários adoptam um modo de coordenação η^2 -assimétrico com uma fraca interacção entre o átomo de oxigénio β (ao invés de se envolver numa ligação de hidrogénio com o ligando OH) e o centro metálico (A, Figura 1.13).

Devido à sua maior complexidade, o passo da transferência de oxigénio (a epoxidação) continua a suscitar dúvidas. Em muitos casos constitui o passo limitante da reacção ^{234, 264, 266, 268}.

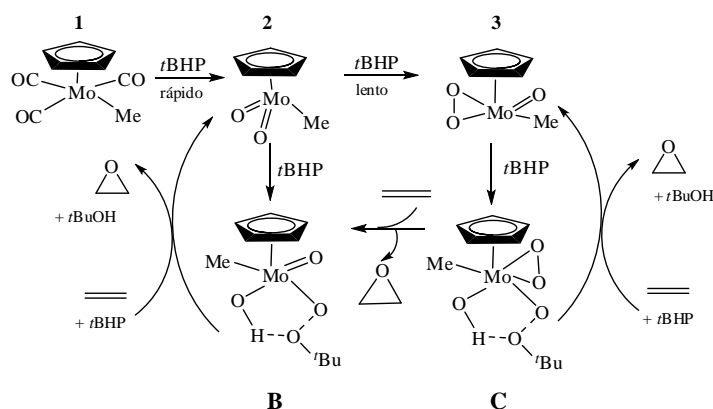


Figura 1.12. Mecanismo geral proposto para a reação de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (1) com $t\text{BHP}$, em que apenas estão representados os intermediários mais relevantes ²⁶⁷.

Com o objectivo de esclarecer alguns aspectos no que respeita ao segundo passo da reacção foram realizados cálculos DFT usando como compostos modelo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2\{\text{MeN}=\text{CHCH}=\text{NMe}\}]$, MeOOH e $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ²⁶⁸. Os dados obtidos sugerem um mecanismo associativo em que a fonte de oxigénio é o oxidante e não o ligando oxo, invalidando (à semelhança de outros estudos para esta família de complexos) a aplicação dos mecanismos clássicos de Mimoun e Sharpless ^{197, 198}.

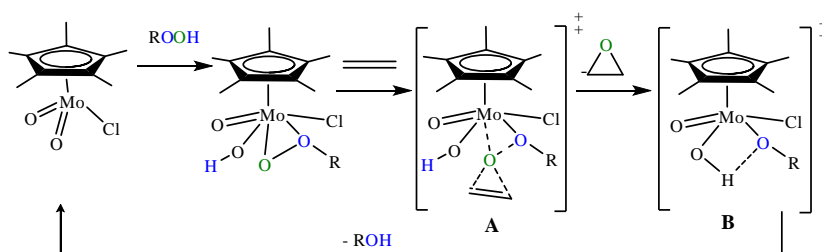


Figura 1.13. Mecanismo de reacção proposto para a reação de $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ com ROOH ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) ²⁶⁷.

No que respeita à etapa da transferência do átomo de oxigénio para a olefina, assume-se um mecanismo de dois passos: aproximação da ligação $\text{C}=\text{C}$ (olefina) à ligação $\text{Mo}-\text{O}(\text{OR})$ e formação de um intermediário com um anel de sete lados (Figura 1.11), seguido da decomposição do intermediário, com formação do epóxido e do álcool resultante do oxidante como produto secundário. Cálculos teóricos sugerem também a existência de uma forte competição entre o oxidante e o álcool ROH para a coordenação ao metal, uma vez que estas reacções envolvem energias de activação semelhantes: este efeito

competitivo contribui para o decréscimo da velocidade da reacção ao longo do tempo observado experimentalmente para os sistemas catalíticos em fase homogénea²⁶⁸.

No caso dos sistemas $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ em CHCl_3 e $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ em água, estudos DFT indicaram que, com MeCOOH (modelo do *t*BHP) ou H_2O_2 , a epoxidação (segunda etapa do mecanismo) tem início com a formação de uma ligação de hidrogénio fraca entre a olefina e o ligando OH formando **A** (não representada), seguida da transferência do O^α do alquilperóxido/ hidroperóxido para a olefina através do estado de transição **A** (Figura 1.13), enquanto o metal fortalece a sua interacção com O^β ^{266, 282}. Neste caso, dá-se primeiro a libertação do epóxido e só depois do álcool ROH (Figura 1.13). O mecanismo do peroxocomplexo respectivo, $[\text{Cp}^*\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}]$, explorado no mesmo trabalho, envolve energias de activação maiores, atribuídas a um maior impedimento estereoquímico e à maior densidade electrónica do centro metálico, resultante do maior carácter dador do grupo peróxido quando comparado com o ligando oxo²⁶⁶.

Cálculos DFT e *MP2 single point energies* não permitiram concluir claramente acerca do mecanismo da reacção com o complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (**1**) (Figura 1.12) na presença de *t*BHP, sugerindo apenas que uma série de mecanismos competitivos podem ser aplicados, com energias de activação comparáveis e relativamente baixas²⁶⁷. A Figura 1.12 acima apresenta apenas um dos mecanismos possíveis (intermediários **B** e **C** como espécies activas formadas a partir da reacção dos complexos **2** ou **3** com *t*BHP). Os estudos indicaram que a reacção do complexo **2** com *t*BHP pode seguir dois mecanismos distintos: pode converter-se no complexo **3** (Figura 1.12) ou, alternativamente, nas espécies activas alquilperoxo **B** ou **A** (em **A** a ligação de hidrogénio com o grupo OH estabelece-se com o O^α do oxidante e não com O^β como observado para **B**, Figura 1.14). A barreira para a formação de **3** a partir de **2** (Figura 1.12) é mais elevada que a necessária para a formação de **A** ou **B** (Figura 1.14), pelo que se assume que **3** resulta da reacção lenta de **2** com *t*BHP, comprovado anteriormente com estudos cinéticos^{234, 267}. A transferência do átomo de oxigénio para a olefina vai diferir consoante a espécie activa:

- a partir de **B** dá-se através da formação de um intermediário com um anel de sete lados (de que o metal faz parte) e a incorporação do O^α na olefina;

- partindo de **A**, o mecanismo é muito similar ao descrito acima para $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$, (Figuras 1.13 e 1.14). A olefina aproxima-se e forma-se uma ligação de H fraca $\text{O-H}\cdots\pi$ envolvendo a ligação $\text{C}=\text{C}$ (não representada). No estado de transição as ligações O-O

enfraquecem bastante e o O^β coordena ao metal. O O^α liberta-se da esfera de coordenação com a olefina formando o epóxido e, posteriormente, O^β origina o álcool.

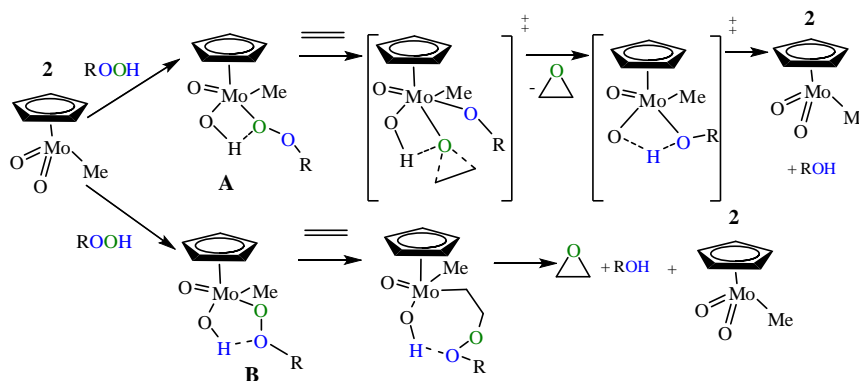


Figura 1.14. Mecanismos de reacção alternativos propostos para a reacção de **2** com ROOH ($R=tBu$)²⁶⁷.

O complexo **3** reage com *t*BHP formando **C** (pode formar um complexo díperoxo como intermediário, mas este tem associada uma energia elevada), Figura 1.15. A partir de **C** a epoxidação da olefina dá-se segundo dois mecanismos possíveis: um deles consiste numa reacção similar à descrita para **B**, permitindo regenerar o complexo **3**; alternativamente, a interacção de **C** com a olefina pode dar-se de um modo similar ao proposto por Sharpless, com a coordenação da olefina ao ligando η^2 -peroxo e a posterior formação do epóxido e da espécie **B** (Figura 1.15). Esta última via (**3** a dar **B**) apresenta uma barreira energética mais baixa (24 kcal mol⁻¹) quando comparada com a transformação de **C** em **3** + epóxido + álcool (42 kcal mol⁻¹).

Estudos cinéticos realizados para a epoxidação de Cy com *t*BHP com complexos de dioxomolibdénio contendo um anel penta(arilo)ciclopentadienilo sugeriram a formação de espécies activas, mas que resultam da perda do anel Cp', ao contrário do que se observou para os sistemas atrás referidos em que as espécies activas possuíam o anel na sua estrutura

241.

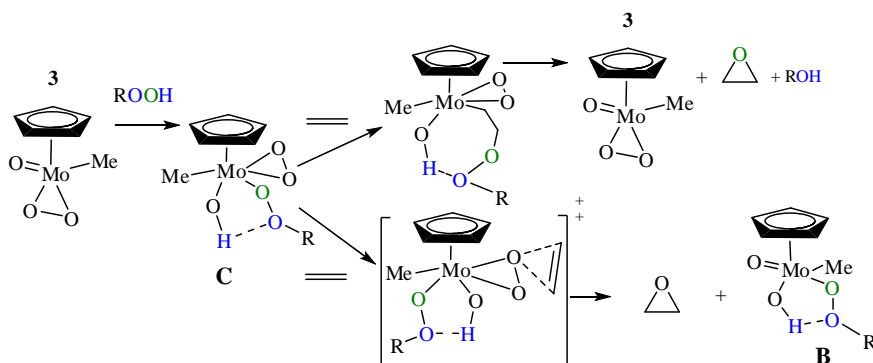


Figura 1.15. Mecanismos de reacção alternativos propostos para a reacção de **3** com ROOH²⁶⁷.

Apesar dos esforços feitos para a identificação de espécies intermediárias, ainda há muito a investigar, nomeadamente a decomposição do complexo de partida e a influência das espécies formadas na reacção catalítica. Tendo em consideração que a estabilidade dos complexos pode ser influenciada pela presença de água ou oxigénio atmosférico e que os estudos descritos (cinéticos, espectroscópicos) na literatura nem sempre referem cuidados tomados em relação a este requisito, a comparação dos resultados da literatura de grupos de investigação diferentes nem sempre é trivial.

Neste contexto, as principais linhas de investigação deste trabalho consistem em:

- Explorar catalisadores e/ou precursores à base de Mo na epoxidação de olefinas;
- Isolar, caracterizar e identificar as espécies activas catalíticas;
- Estudar a estabilidade dos catalisadores;
- Estudar a influência do método de aquecimento do sistema reaccional;
- Reciclar os catalisadores homogéneos usando líquidos iónicos;
- Efectuar estudos cinéticos.

1.7. Bibliografia

1. Clark, J. H., Green Chemistry: Challenges and opportunities. *Green Chem.* **1999**, 1, 1-8.
2. Sheldon, R. A., Catalysis: The key to waste minimization. *J. Chem. Tech. Biotech.* **1997**, 68, 381-388.
3. Anastas, P.; Eghbali, N., Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301-312.
4. Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U., *Green Chemistry and Catalysis, Chapter 1*, Wiley-VCH, **2007**.

5. Sheldon, R. A., E factors, green chemistry and catalysis: An odyssey. *Chem. Commun.* **2008**, 3352-3365.
6. Trost, B. M., The Atom Economy- A Search for synthetic efficiency. *Science* **1991**, 254, 1471-1477.
7. Trost, B. M., Atom economy - A challenge for organic-synthesis - Homogeneous catalysis leads the way. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 259-281.
8. Cavani, F.; Teles, J. H., Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution? *Chemsuschem* **2009**, 2, 508-534.
9. Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U., *Green Chemistry and Catalysis, Chapter 4*, Wiley-VCH, **2007**.
10. Chiusoli, G. P.; Maitlis, P. M., *Metal Catalysis in Industrial Organic Processes, Chapter 2*, RSC, **2006**.
11. Rothenberg, G., *Catalysis- Concepts and Green Catalysis, Chapter 1*, Wiley-VCH, **2008**.
12. Beller, M.; Bolm, C., *Transition Metals for Organic Synthesis, Volume 1, Chapter 2*, Wiley VCH, **2004**.
13. Brégeault, J. M., Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies. *Dalton Trans.* **2003**, 3289-3302.
14. Oyama, S. T., *Mechanisms in homogeneous and heterogeneous epoxidation catalysis, Chapter 1*, Elsevier, **2009**.
15. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C., Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 3-13.
16. M. Beller, C. B., *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2004**; Vol. 2.
17. M. Beller, C. B., *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2004**; Vol. 1.
18. Amii, H., The catalytic version of stoichiometric organic synthesis. *Lett. Org. Chem.* **2005**, 2, 5-14.
19. Sheldon, R. A., Atom efficiency and catalysis in organic synthesis. *Pure Appl.Chem.* **2000**, 72, 1233-1246.
20. Bäckvall, J.-E., *Modern Oxidation Methods, Chapter 2*, Wiley-VCH, **2004**.
21. Monnier, J. R., The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen. *Appl. Catal., A* **2001**, 221, 73-91.
22. Carruthers, W.; Coldham, I., *Modern Methods of Organic Synthesis, Chapter 5*, Cambridge University Press, **2004**.
23. Sheldon, R. A., Homogeneous and heterogeneous catalytic oxidations with peroxide reagents. *Top. Current Chem.* **1993**, 164, 21-43.
24. Yudin, A. K., *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis, Chapter 6*, Wiley-VCH, **2006**.
25. Kerton, F. M., *Alternative Solvents for Green Chemistry, Chapter 1*, RSC, **2009**.
26. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L., Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *J. Mol.Cata.A:Chem.* **2002**, 182, 419-437.
27. Sheldon, R. A., Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chem.* **2005**, 7, 267-278.
28. Cole-Hamilton, D. J.; Tooze, R. P., *Catalyst Separation, Recovery and Recycling, Chapter 1*, John Wiley and Sons, **2006**.
29. Liu, S. F.; Xiao, J. L., Toward green catalytic synthesis - Transition metal-catalyzed reactions in non-conventional media. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2007**, 270, 1-43.
30. Kerton, F. M., *Alternative Solvents for Green Chemistry, Chapter 3*, RSC, **2009**.
31. Adams, D.; Dyson, P.; Tavener, S., *Chemistry in Alternative Reaction Media, Chapter 5*, John Wiley and Sons **2004**.
32. Fish, R. H., Fluorous biphasic catalysis: A new paradigm for the separation of homogeneous catalysts from their reaction substrates and products. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1677-1680.
33. Adams, D.; Dyson, P.; Tavener, S., *Chemistry in Alternative Reaction Media, Chapter 3*, John Wiley and Sons **2004**.
34. Jenck, J. F.; Agterberg, F.; Droescher, M. J., Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects. *Green Chem.* **2004**, 6, 544-556.
35. Strauss, C. R.; Varma, R. S., *Microwaves in green and sustainable chemistry*, Springer-Verlag Berlin, Berlin, **2006**; Vol. 266, 199-231.
36. Roberts, B. A.; Strauss, C. R., Toward rapid, "green", predictable microwave-assisted synthesis. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 653-661.
37. Kappe, C. O., Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1127-1139.

38. Gupta, M.; Paul, S.; Gupta, R., General Characteristics and Applications of Microwaves in Organic Synthesis. *Acta Chim. Slovenica* **2009**, 56, 749-764.
39. <http://www.dow.com/ethyleneoxide/>, (29 Março 2010)
40. <http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/eo/>.
41. <http://www.dow.com/propyleneoxide/app/index.htm>, (29 Março 2010)
42. Nijhuis, T. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; Weckhuysen, B. M., The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments. *Ind. Engin. Chem. Res.* **2006**, 45, 3447-3459.
43. <http://www.icis.com/v2/chemicals/9075773/ethylene-oxide/process.html>.
44. Hagen, J., *Industrial Catalysis, Chapter 5*, Wiley-VCH, **2006**.
45. Cornils, B.; Herrmann, W. A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, A Comprehensive Handbook, Chapter 2*, VCH, **2000**.
46. http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200708_6_PropyleneOxide.cfm.
47. <http://www.icis.com/V2/chemicals/9076451/propylene-oxide/process.html>.
48. Shi, H. C.; Zhang, Z. G.; Wang, Y. L., Mechanism on epoxidation of alkenes by peracids: A protonation-promoted pathway and its quantum chemical elucidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 238, 13-25.
49. Bach, R. D.; Canepa, C.; Winter, J. E.; Blanchette, P. E., Mechanism of acid-catalyzed epoxidation of alkenes with peroxy acids. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5191-5197.
50. Indictor, N.; Brill, W. F., Metal acetylacetonate catalyzed epoxidation of olefins with t-butyl hydroperoxide. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2074-2075.
51. Cavani, F., Catalytic selective oxidation: The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry. *Catal. Today* **2010**, 157, 8-15.
52. T. Seo, J. T. Process for producing propylene oxide. US 6646139 B2, 2003.
53. Ishino, M. In *Development of New Propylene Oxide Process*, 16th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium, 2006; 2006.
54. <http://www.chemicals-technology.com/projects/BASF-HPPO/>.
55. http://www.krupp-uhde.de/cgi-bin/byteserver.pl/archive/upload/uhde_brochures_pdf_en_10000032.00.pdf.
56. <http://www.azom.com/News.asp?NewsID=2689><http://www.azom.com/News.asp?NewsID=2689>.
57. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411-2502.
58. Mimoun, H., Catalytic opportunities in the flavor and fragrance industry. *Chimia* **1996**, 50, 620-625.
59. Bicas, J. L.; Dionisio, A. P.; Pastore, G. M., Bio-oxidation of Terpenes: An Approach for the Flavor Industry. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4518-4531.
60. Bauer, K.; Garbe, D.; Surburg, H., *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation and Uses, Chapter 2*, Wiley-VCH **2001**.
61. <http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/624.pdf>.
62. <http://chemicaland21.com/specialtychem/perchem/LIMONENE%20OXIDE.htm>.
63. Neri, G.; Rizzo, G.; Crisafulli, C.; De Luca, L.; Donato, A.; Musolino, M. G.; Pietropaolo, R., Isomerization of alpha-pinene oxide to campholenic aldehyde over Lewis acids supported on silica and titania nanoparticles. *Appl. Catal., A* **2005**, 295, 116-125.
64. <http://www.bojensen.net/EssentialOilsEng/EssentialOils27/EssentialOils27.htm>.
65. Vialle, M.; Campagnole, M.; Bourgeois, M. J.; Montaudon, E., Pinene oxide and Lewis acids: an update. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* **1999**, 2, 449-454.
66. <http://www.arshterpene.com/products/intermediates.asp>.
67. Bordoloi, A.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B., Organotin-oxometalate coordination polymer catalyzed oxyfunctionalization of monoterpenes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 270, 177-184.
68. Fettig, C. J.; McKelvey, S. R.; Borys, R. R.; Dabney, C. P.; Hamud, S. M.; Nelson, L. J.; Seybold, S. J., Efficacy of Verbenone for Protecting Ponderosa Pine Stands From Western Pine Beetle (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae) Attack in California. *J. Econ. Entomol.* **2009**, 102, 1846-1858.
69. Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3773-3789.
70. Berthod, A.; Ruiz-Angel, M.; Carda-Broch, S., Ionic liquids in separation techniques. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1184, 6-18.
71. Chiappe, C.; Pieraccini, D., Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 275-297.
72. Wilkes, J. S., A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* **2002**, 4, 73-80.

73. Gordon, C. M., New developments in catalysis using ionic liquids. *Appl. Catal, A* **2001**, 222, 101-117.
74. Scheffler, T. B.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Kear, C. M.; Armitage, P. D., Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids - Stabilization of $[\text{MoCl}_6]_2$ and MoCl_6 . *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 2099-2100.
75. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J., Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
76. Yamazaki, M.; Endo, H.; Tomoyama, M.; Kurusu, Y., Catalytic epoxidation of cyclohexene with *tert*-butyl hydroperoxide in the presence of various molybdenum complexes. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1983**, 56, 3523-3524.
77. Brennecke, J. F.; Maginn, E. J., Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *Alche Journal* **2001**, 47, 2384-2389.
78. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal, A* **2010**, 373, 1-56.
79. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochim. Acta* **2000**, 357, 97-102.
80. Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M., Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168-1178.
81. Seddon, K. R., Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Tech. Biotech.* **1997**, 68, 351-356.
82. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.* **2001**, 3, 156-164.
83. Earle, M. J.; Esperança, J.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A., The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, 439, 831-834.
84. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J., Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275-2287.
85. Koddermann, T.; Wertz, C.; Heintz, A.; Ludwig, R., The association of water in ionic liquids: A reliable measure of polarity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3697-3702.
86. Freire, M. G.; Santos, L.; Fernandes, A. M.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M., An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, 261, 449-454.
87. Thi, P. T. P.; Cho, C. W.; Yun, Y. S., Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Res.* **2010**, 44, 352-372.
88. Czerwicka, M.; Stolte, S.; Muller, A.; Siedlecka, E. M.; Golebiowski, M.; Kumirska, J.; Stepnowski, P., Identification of ionic liquid breakdown products in an advanced oxidation system. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 478-483.
89. Matzke, M.; Stolte, S.; Thiele, K.; Juffernholz, T.; Arning, J.; Ranke, J.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B., The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco) toxicological test battery. *Green Chem.* **2007**, 9, 1198-1207.
90. Zhao, H.; Xia, S. Q.; Ma, P. S., Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *J. Chem. Tech. Biotech.* **2005**, 80, 1089-1096.
91. Lee, B. C.; Outcalt, S. L., Solubilities of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 892-897.
92. Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F., Solubility of CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , O_2 , and N_2 in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1208-1216.
93. Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O., A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 43, 150-180.
94. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123-150.
95. P. Wasserscheid, T. W., *Ionic liquid in synthesis, Chapter 9*, **2008**.
96. El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T., Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2629-2647.
97. Jiang, Y. Y.; Xia, H. S.; Guo, C.; Mahmood, I.; Liu, H. Z., Phenomena and mechanism for separation and recovery of penicillin in ionic liquids aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 6303-6312.
98. Cull, S. G.; Holbrey, J. D.; Vargas-Mora, V.; Seddon, K. R.; Lye, G. J., Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations. *Biotechnol. Bioeng.* **2000**, 69, 227-233.
99. van Rantwijk, F.; Sheldon, R. A., Biocatalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2757-2785.

100. Moniruzzaman, M.; Nakashima, K.; Kamiya, N.; Goto, M., Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids. *Biochem. Eng. J.* **2010**, 48, 295-314.
101. Cantone, S.; Hanefeld, U.; Basso, A., Biocatalysis in non-conventional media-ionic liquids, supercritical fluids and the gas. *Green Chem.* **2007**, 9, 954-971.
102. Zhao, H., Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids. *Chem. Eng. Commun.* **2006**, 193, 1660-1677.
103. Parvulescu, V. I.; Hardacre, C., Catalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615-2665.
104. Sheldon, R., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
105. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459-2477.
106. Wulf, A.; Koddermann, T.; Wertz, C.; Heintz, A.; Ludwig, R., Water vibrational bands as a polarity indicator in ionic liquids. *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 1361-1376.
107. Muzart, J., Ionic liquids as solvents for catalyzed oxidations of organic compounds. *Adv. Synt. Catal.* **2006**, 348, 275-295.
108. Haristoy, D.; Tsiourvas, D., Novel ionic liquid-crystalline compounds bearing oxadiazole and pyridinium moieties as prospective materials for optoelectronic applications. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2079-2083.
109. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3691.
110. Gharnati, L.; Doring, M.; Arnold, U., Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide in Ionic Liquids. *Curr. Org. Synt.* **2009**, 6, 342-361.
111. Song, C. E.; Roh, E. J., Practical method to recycle a chiral (salen)Mn epoxidation catalyst by using an ionic liquid. *Chem. Commun.* **2000**, 837-838.
112. Li, Z.; Xia, C. G.; Ji, M., Manganese porphyrin-catalyzed alkenes epoxidation by iodobenzene diacetate in a room temperature ionic liquid. *Appl. Catal., A* **2003**, 252, 17-21.
113. Owens, G. S.; Abu-Omar, M. M., Methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidations in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2000**, 1165-1166.
114. Yamaguchi, K.; Yoshida, C.; Uchida, S.; Mizuno, N., Peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica as a heterogeneous epoxidation catalyst with hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 530-531.
115. Kumar, A., Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by 1-methyl-3-butylimidazoliumdecatingstate in ionic liquid. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 913-916.
116. A. Günyar, D. B., M. Drees, E. Herdtweck, F. E. Kühn, Highly soluble dichloro, dibromo and dimethyl dioxomolybdenum (VI)-bipyridine complexes as catalysts for the epoxidation of olefins. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 331, 117-124.
117. Valente, A. A.; Petrovski, Z.; Branco, L. C.; Afonso, C. A. M.; Pillinger, M.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; Nunes, C. D.; Gonçalves, I. S., Epoxidation of cyclooctene catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes in ionic liquids. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 218, 5-11.
118. Kühn, F. E.; Zhao, J.; Abrantes, M.; Sun, W.; Afonso, C. A. M.; Branco, L. C.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Romão, C. C., Catalytic olefin epoxidation with cyclopentadienyl-molybdenum complexes in room temperature ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 47-52.
119. Monteiro, B.; Gago, S.; Neves, P.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Pereira, C. C. L.; Silva, C. M.; Pillinger, M., Effect of an Ionic Liquid on the Catalytic Performance of Thiocyanatodioxomolybdenum(VI) Complexes for the Oxidation of Cyclooctene and Benzyl Alcohol. *Catalysis Lett.* **2009**, 129, 350-357.
120. Gago, S.; Balula, S. S.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Catalytic olefin epoxidation with cationic molybdenum(VI) cis-dioxo complexes and ionic liquids. *Appl. Catal., A* **2010**, 372, 67-72.
121. Betz, D.; Raith, A.; Cokoja, M.; Kühn, F. E., Olefin Epoxidation with a New Class of Ansa-Molybdenum Catalysts in Ionic Liquids. *ChemSuschem* **2010**, 3, 559-562.
122. Bibal, C.; Daran, J. C.; Deroover, S.; Poli, R., Ionic Schiff base dioxidomolybdenum(VI) complexes as catalysts in ionic liquid media for cyclooctene epoxidation. *Polyhedron* **2010**, 29, 639-647.
123. Herbert, M.; Galindo, A.; Montilla, F., Catalytic epoxidation of cyclooctene using molybdenum(VI) compounds and urea-hydrogen peroxide in the ionic liquid [bmim]PF₆. *Catal. Comm.* **2007**, 8, 987-990.
124. Herbert, M.; Montilla, F.; Moyano, R.; Pastor, A.; Alvarez, E.; Galindo, A., Olefin epoxidations in the ionic liquid C(4)mim PF₆ catalysed by oxodiperoxomolybdenum species in situ generated from molybdenum trioxide and urea-hydrogen peroxide: The synthesis and molecular structure of Mo(O)(O₂)₂(4-MepyO)₂·H₂O. *Polyhedron* **2009**, 28, 3929-3934.

125. Castro, A.; Alonso, J. C.; Neves, P.; Valente, A. A.; Ferreira, P., Dioxomolybdenum(VI) Epoxidation Catalyst Supported on Mesoporous Silica Containing Phosphane Oxide Groups. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 602-607.
126. Abrantes, M.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pereira, C. C. L.; Gago, S.; Rodrigues, A. E.; Klinowski, J.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Amino acid-functionalized cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl complex and its use in catalytic olefin epoxidation. *J. Organometal. Chem.* **2009**, 694, 1826-1833.
127. Betz, D.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E., Epoxidation in ionic liquids: A comparison of rhenium(VII) and molybdenum(VI) catalysts. *J. Organometal. Chem.* **2009**, 694, 3320-3324.
128. Hayes, B. L., *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, CEM, **2002**.
129. de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 164-178.
130. Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A., Microwave-accelerated homogeneous catalysis in organic chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 717-727.
131. Lidstrom, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J., Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225-9283.
132. Loupy, A., *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2006**.
133. Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R., Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1-47.
134. C. O. Kappe, A. S., *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Chapter 2, Wiley-VCH, **2005**.
135. Galema, S. A., Microwave chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 233-238.
136. Sanseverino, A. M., Microwaves in organic synthesis. *Quim. Nova* **2002**, 25, 660-667.
137. Herrero, M. A.; Kremsner, J. M.; Kappe, C. O., Nonthermal microwave effects revisited: On the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 36-47.
138. Conner, W. C.; Tompsett, G. A., How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2110-2118.
139. Loupy, A., Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry. *Actual. Chimique* **2004**, 18-26.
140. Fortuny, M.; Ramos, A. L. D.; Dariva, C.; Egues, S. M. D.; Santos, A. F.; Nele, M.; Coutinho, R. C. C., Principal applications of microwaves in production and refining of petroleum. *Quim. Nova* **2008**, 31, 1553-1561.
141. Bogdal, D.; Lukasiewicz, M.; Pielichowski, J.; Miciak, A.; Bednarz, S., Microwave-assisted oxidation of alcohols using Magtrieve (TM). *Tetrahedron* **2003**, 59, 649-653.
142. Durka, T.; Van Gerven, T.; Stankiewicz, A., Microwaves in Heterogeneous Gas-Phase Catalysis: Experimental and Numerical Approaches. *Chem. Eng. Technol.* **2009**, 32, 1301-1312.
143. Lukasiewicz, M.; Bogdal, D.; Pielichowski, J., Microwave-assisted oxidation of side chain arenes by Magtrieve (TM). *Adv. Synt. Catal.* **2003**, 345, 1269-1272.
144. Varma, R. S.; Namboodiri, V. V., An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. *Chem. Commun.* **2001**, 643-644.
145. Deetlefs, M.; Seddon, K. R., Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation. *Green Chem.* **2003**, 5, 181-186.
146. Coelho, A. C.; Paz, F. A. A.; Klinowski, J.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Microwave assisted synthesis of molybdenum and tungsten tetracarbonyl complexes with a pyrazolylpyridine ligand. Crystal structure of cis- Mo(CO)₄{ethyl 3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl acetate}. *Molecules* **2006**, 11, 940-952.
147. VanAtta, S. L.; Duclos, B. A.; Green, D. B., Microwave-assisted synthesis of group 6 (Cr, Mo, W) zerovalent organometallic carbonyl compounds. *Organometallics* **2000**, 19, 2397-2399.
148. Appukkuttan, P.; Van der Eycken, E., Recent developments in microwave-assisted, transition-metal-catalysed C-C and C-N bond-forming reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1133-1155.
149. Hosseini, M.; Stiasni, N.; Barbieri, V.; Kappe, C. O., Microwave-assisted asymmetric organocatalysis. A probe for nonthermal microwave effects and the concept of simultaneous cooling. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1417-1424.
150. Horikoshi, S.; Serpone, N., Photochemistry with microwaves Catalysts and environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. C - Photochem. Rev.* **2009**, 10, 96-110.
151. Das, S. K., Application of microwave irradiation in the synthesis of carbohydrates. *Synlett* **2004**, 915-932.
152. Elander, N.; Jones, J. R.; Lu, S. Y.; Stone-Elander, S., Microwave-enhanced radiochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 239-249.

153. Appukkuttan, P.; Van der Eycken, E., *Microwave-assisted natural product chemistry*, Springer-Verlag Berlin, Berlin, **2006**; Vol. 266, 1-47.
154. Bacsá, B.; Horváti, K.; Bosze, S.; Andreae, F.; Kappe, C. O., Solid-phase peptide synthesis at elevated temperatures - A comparison of conventional and microwave heating technology. *J. Peptide Sci.* **2008**, 14, 73.
155. Galanis, A. S.; Albericio, F.; Grotli, M., Solid-Phase Peptide Synthesis in Water Using Microwave-Assisted Heating. *Organic Lett.* **2009**, 11, 4488-4491.
156. Santagada, V.; Frecentese, F.; Perissutti, E.; Fiorino, F.; Severino, B.; Caliendo, G., Microwave Assisted Synthesis: A New Technology in Drug Discovery. *Mini-Reviews Med. Chem.* **2009**, 9, 340-358.
157. Collins, M. J., Future trends in microwave synthesis. *Future Med. Chem.* **2010**, 2, 151-155.
158. Diaz-Ortiz, A.; de la Hoz, A.; Langa, F., Microwave irradiation in solvent-free conditions: an eco-friendly methodology to prepare indazoles, pyrazolopyridines and bipyrazoles by cycloaddition reactions. *Green Chem.* **2000**, 2, 165-172.
159. Hoffmann, J.; Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Wasserscheid, P., Ionic liquids and their heating behaviour during microwave irradiation - a state of the art report and challenge to assessment. *Green Chem.* **2003**, 5, 296-299.
160. Martinez-Palou, R., Microwave-assisted synthesis using ionic liquids. *Mol. Divers.* **2010**, 14, 3-25.
161. Berardi, S.; Bonchio, M.; Carraro, M.; Conte, V.; Sartorel, A.; Scorrano, G., Fast catalytic epoxidation with H₂O₂ and γ -[SiW₁₀O₃₆(PhPO)₂]⁴⁺ in ionic liquids under microwave irradiation. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8954-8957.
162. Cravotto, G.; Cintas, P., The combined use of microwaves and ultrasound: Improved tools in process chemistry and organic synthesis. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1903-1909.
163. Bogdal, D.; Lukasiewicz, M., Microwave-assisted oxidation of alcohols using aqueous hydrogen peroxide. *Synlett* **2000**, 143-145.
164. Kuznetsov, D. V.; Raev, V. A.; Kuranov, G. L.; Arapov, O. V.; Kostikov, R. R., Microwave activation in organic synthesis. *Russ. J. Organ. Chem.* **2005**, 41, 1719-1749.
165. Langa, F.; DelaCruz, P.; DelaHoz, A.; DiazOrtiz, A.; DiezBarra, E., Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions. *Contemp. Org. Synt.* **1997**, 4, 373-386.
166. Varma, R. S.; Dahiya, R.; Saini, R. K., Iodobenzene diacetate on alumina: Rapid oxidation of alcohols to carbonyl compounds in solventless system using microwaves. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7029-7032.
167. Varma, R. S.; Saini, R. K., Wet alumina supported chromium(VI) oxide: Selective oxidation of alcohols in solventless system. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1481-1482.
168. Varma, R. S.; Saini, R. K.; Dahiya, R., Active manganese dioxide on silica: Oxidation of alcohols under solvent-free conditions using microwaves. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7823-7824.
169. Varma, R. S., Solvent-free organic syntheses - using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chem.* **1999**, 1, 43-55.
170. Varma, R. S.; Dahiya, R.; Saini, R. K., Iodobenzene diacetate on alumina: Rapid oxidation of alcohols to carbonyl compounds in solventless system using microwaves. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7029-7032.
171. Palombi, L.; Bonadies, F.; Scettri, A., Microwave-assisted oxidation of saturated and unsaturated alcohols with t-butyl hydroperoxide and zeolites. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15867-15876.
172. Varma, R. S.; Saini, R. K.; Dahiya, R., Selective oxidations using alumina-supported iodobenzene diacetate under solvent-free conditions. *J. Chem. Res.-S* **1998**, 120-121.
173. Oussaid, A.; Loupy, A., Selective oxidation of arenes in dry media under focused microwaves. *J. Chem. Res.-S* **1997**, 342-343.
174. Carvalho, N. M. F.; Alvarez, H. M.; Horn, A.; Antunes, O. A. C., Influence of microwave irradiation in the cyclohexane oxidation catalyzed by Fe(III) complexes. *Catal. Today* **2008**, 133, 689-694.
175. Bogdal, D.; Lukasiewicz, M.; Pielichowski, J.; Bednarz, S., Microwave-assisted epoxidation of simple alkenes in the presence of hydrogen peroxide. *Synt. Commun.* **2005**, 35, 2973-2983.
176. Hidalgo, J. M.; Jurado, M. J.; Campelo, J. M.; Luque, R.; Romero, A. A., Preparation of Mesoporous Organically Modified Titanium Materials and their Activity in the Oxidation of Cyclohexene. *Catal. Lett.* **2008**, 126, 179-187.
177. Luque, R.; Badamali, S. K.; Clark, J. H.; Fleming, M.; Macquarrie, D. J., Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions. *Appl. Catal., A* **2008**, 341, 154-159.
178. Lukasiewicz, M.; Bogdal, D.; Pielichowski, J., Microwave assisted oxidation of some aromatics by hydrogen peroxide at supported tungsten catalyst. *Mol. Divers.* **2006**, 10, 491-493.

179. dos Santos, A. A.; Wendler, E. P.; Marques, F. D.; Simonelli, F., Microwave-accelerated epoxidation of alpha,beta-unsaturated ketones with urea-hydrogen peroxide. *Lett. Org. Chem.* **2004**, 1, 47-49.
180. Liu, F. L.; Fu, Z. H.; Liu, Y. C.; Lu, C. L.; Wu, Y. Y.; Xie, F.; Ye, Z. P.; Zhou, X. P.; Yin, D. L., A Simple and Environmentally Benign Method for Sulfoxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 2533-2536.
181. Balu, A. M.; Hidalgo, J. M.; Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A., Microwave oxidation of alkenes and alcohols using highly active and stable mesoporous organotitanium silicates. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2008**, 293, 17-24.
182. Pillai, U. R.; Sahle-Demessie, E.; Varma, R. S., Microwave-expedited olefin epoxidation over hydrotalcites using hydrogen peroxide and acetonitrile. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2909-2911.
183. Jurado, M. J.; Gracia, M. D.; Campelo, J. M.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A., Selective epoxidation of alkenes using highly active V-SBA-15 materials: microwave vs. conventional heating. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8603-8609.
184. Amarante, T. R.; Neves, P.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Investigation of molybdenum tetracarbonyl complexes as precursors to Mo(VI) catalysts for the epoxidation of olefins. *Organometallics* **2010**, 29, 883-892.
185. Conte, V.; Fabbianesi, F.; Floris, B.; Galloni, P.; Sordi, D.; Arends, I.; Bonchio, M.; Rehder, D.; Bogdal, D., Vanadium-catalyzed, microwave-assisted oxidations with H₂O₂ in ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 1265-1277.
186. He, H.; Pei, B. J.; Lee, A. W. M., Metal free oxidation of alkyl substituted aromatics with aqueous tert-butyl hydroperoxide under microwave irradiation. *Green Chem.* **2009**, 11, 1857-1861.
187. Dinda, R.; Sengupta, P.; Ghosh, S.; Sheldrick, W. S., Synthesis, structure, and reactivity of a new mononuclear molybdenum(VI) complex resembling the active center of molybdenum oxotransferases. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 363-369.
188. Kollar, J. Epoxidation process US 3.351.635. **1967**.
189. Barea, G.; Lledos, A.; Maseras, F.; Jean, Y., Cis,trans,cis or all-cis geometry in d(0) octahedral dioxo complexes. An IMOMM study of the role of steric effects. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3321-3325.
190. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M., Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455-2475.
191. Dhawan, I. K.; Bruck, M. A.; Schilling, B.; Grittini, C.; Enemark, J. H., Mononuclear and binuclear molybdenum complexes of the tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methane ligand. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3801-3808.
192. Thapper, A.; Behrens, A.; Fryxelius, J.; Johansson, M. H.; Prestopino, F.; Czaun, M.; Rehder, D.; Nordlander, E., Synthesis and characterization of molybdenum oxo complexes of two tripodal ligands: reactivity studies of a functional model for molybdenum oxotransferases. *Dalton Trans.* **2005**, 3566-3571.
193. Trofimenko, S., *Scorpionates: the coordination chemistry of polypyrazolborate ligands*, Imperial College Press, **1999**; 1-23
194. Trofimenko, S., Recent advances in poly(pyrazolyl)borate (scorpionate) chemistry. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943-980.
195. Bigmore, H. R.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Tredget, C. S., Coordination, organometallic and related chemistry of tris(pyrazolyl) methane ligands. *Dalton Trans.* **2005**, 635-651.
196. Griffe, B.; Agrifoglio, G.; Brito, J. L.; Ruetter, F., Theoretical study of dimeric dioxo-μ-oxo and oxo-bis (μ-oxo) of molybdenum complexes used in catalytic oxidations reactions. *Catal. Today* **2005**, 107-08, 388-396.
197. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M., Octahedral bipyridine and bipyrimidine dioxomolybdenum(VI) complexes: Characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370-2383.
198. Al-Ajlouni, A.; Valente, A. A.; Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E., Kinetics of cyclooctene epoxidation with tert-butyl hydroperoxide in the presence of MoO₂X₂L -type catalysts (L = bidentate Lewis base). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716-1723.
199. Abrantes, M.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Rocha, J.; Romão, C. C., Epoxidation of olefins catalyzed by molybdenum-siloxane compounds. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 1069-1072.
200. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Romão, C. C., (Dimethyl)dioxomolybdenum(VI) complexes: syntheses and catalytic applications. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2000**, 164, 25-38.

201. Valente, A. A.; Moreira, J.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S., Dichloro and dimethyl dioxomolybdenum(VI)-diazabutadiene complexes as catalysts for the epoxidation of olefins. *New J. Chem.* **2004**, 28, 308-313.
202. Bruno, S. M.; Balula, S. S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Sousa, C.; Klinowski, J.; Freire, C.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of dioxomolybdenum(VI) complexes bearing a bidentate or tetradentate salen-type ligand. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2007**, 270, 185-194.
203. Abrantes, M.; Amarante, T. R.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Margiolaki, I.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S., Synthesis, Structure, and Catalytic Performance in Cyclooctene Epoxidation of a Molybdenum Oxide/Bipyridine Hybrid Material: $[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]_n$. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6865-6873.
204. Sheldon, R. A.; Vandoorn, J. A., Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides .1. Comparison of various metal-catalysts. *J. Catal.* **1973**, 31, 427-437.
205. Forzatti, P.; Trifiro, F., Catalytic behavior of Mo-based catalysts in liquid-phase epoxidation of propylene by hydroperoxides. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1974**, 1, 367-372.
206. Kühn, F. E.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Herrmann, W. A.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Romão, C. C., Bis-acetonitrile(dibromo)dioxomolybdenum(VI) and derivatives: synthesis, reactivity, structures and catalytic applications. *J. Organometal. Chem.* **1999**, 583, 3-10.
207. Kühn, F. E.; Lopes, A. D.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Romão, C. C.; Santos, A. G., Lewis base adducts of bis-(halogeno)dioxomolybdenum(VI): syntheses, structures, and catalytic applications. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2000**, 151, 147-160.
208. Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S., Preparation and catalytic properties of a new dioxomolybdenum(VI) complex covalently anchored to mesoporous MCM-48. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1228-1233.
209. Petrovski, Z.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Hazell, A.; Romão, C. C., Preparation and catalytic studies of bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI)-diimine complexes. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2005**, 227, 67-73.
210. Bruno, S. M.; Monteiro, B.; Balula, M. S.; Lourenço, C.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., Catalytic properties of the dioxomolybdenum siloxide $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$ and its 2,2'-bipyridine adduct $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{bpy})$. *Molecules* **2006**, 11, 298-308.
211. Günyar, A.; Kühn, F. E., Bidentate Lewis base adducts of molybdenum(VI): Ligand impact on catalytic performance and stability. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2010**, 319, 108-113.
212. Günyar, A.; Zhou, M. D.; Drees, M.; Baxter, P. N. W.; Bassioni, G.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E., Studies on bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI)-bipyridine complexes: Synthesis and catalytic activity. *Dalton Trans.* **2009**, 8746-8754.
213. Monteiro, B.; Balula, S. S.; Gago, S.; Grosso, C.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Lourenço, J. P.; Gonçalves, I. S., Comparison of liquid-phase olefin epoxidation catalysed by dichlorobis-(dimethylformamide)dioxomolybdenum(VI) in homogeneous phase and grafted onto MCM-41. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2009**, 297, 110-117.
214. Jimtaisong, A.; Luck, R. L., Synthesis and catalytic epoxidation activity with TBHP and H_2O_2 of dioxo-, oxoperoxo-, and oxodiperoxo molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds containing monodentate or bidentate phosphine oxide ligands: Crystal structures of $\text{WCl}_2(\text{O})_2(\text{OPMePh}_2)_2$, $\text{WCl}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{OPMePh}_2)_2$, $\text{MoCl}_2(\text{O})_2\text{dppmO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{WCl}_2(\text{O})_2\text{dppmO}_2$, $\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{dppmO}_2$, and $\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{dppmO}_2$. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10391-10402.
215. Castro, A.; Alonso, J. C.; Valente, A. A.; Neves, P.; Brandão, P.; Félix, V.; Ferreira, P., Nanostructured Dioxomolybdenum(VI) Catalyst for the Liquid-Phase Epoxidation of Olefins. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1405-1412.
216. Wang, G.; Chen, G.; Luck, R. L.; Wang, Z. Q.; Mu, Z. C.; Evans, D. G.; Duan, X., New molybdenum(VI) catalysts for the epoxidation of cyclohexene: synthesis, reactivity and crystal structures. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3223-3229.
217. Feng, L.; Urnezis, E.; Luck, R. L., Cyclooctene epoxidation with H_2O_2 and single crystal X-ray determined crystal structures of new molybdenum and tungsten catalysts bearing the hydrophilic ligand hydroxymethyldiphenylphosphine oxide. *J. Organometal. Chem.* **2008**, 693, 1564-1571.
218. Bruno, S. M.; Fernandes, J. A.; Martins, L. S.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Rocha, J.; Valente, A. A., Dioxomolybdenum(VI) modified mesoporous materials for the catalytic epoxidation of olefins. *Catal. Today* **2006**, 114, 263-271.
219. Bruno, S. M.; Pereira, C. C. L.; Balula, M. S.; Nolasco, M.; Valente, A. A.; Hazell, A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., New chloro and triphenylsiloxy derivatives of

- dioxomolybdenum(VI) chelated with pyrazolylpyridine ligands: Catalytic applications in olefin epoxidation. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2007**, 261, 79-87.
220. Pereira, C. C. L.; Balula, S. S.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Klinowski, J.; Gonçalves, I. S., A highly efficient dioxo(μ -oxo)molybdenum(VI) dimer catalyst for olefin epoxidation. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8508-8510.
 221. Santos, A. M.; Kühn, F. E.; Bruus-Jensen, K.; Lucas, I.; Romão, C. C.; Herdtweck, E., Molybdenum(VI) cis-dioxo complexes bearing (poly)pyrazolyl-methane and -borate ligands: syntheses, characterization and catalytic applications. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 1332-1337.
 222. Brito, J. A.; Teruel, H.; Muller, G.; Massou, S.; Gomez, M., Molybdenum(VI)-catalysed olefin epoxidation: Structure and reactivity study. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2740-2746.
 223. Bagherzadeh, M.; Tahsini, L.; Latifi, R.; Woo, L. K., cis-Dioxo-molybdenum(VI)-oxazoline complex catalyzed epoxidation of olefins by tert-butyl hydrogen peroxide. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 3698-3702.
 224. Bagherzadeh, M.; Latifi, R.; Tahsini, L.; Amani, V.; Ellern, A.; Woo, L. K., Synthesis, characterization and crystal structure of a dioxomolybdenum(VI) complex with a *N,O* type bidentate Schiff base ligand as a catalyst for homogeneous oxidation of olefins. *Polyhedron* **2009**, 28, 2517-2521.
 225. Salavati-Niasari, M.; Bazarganipour, M., Synthesis, characterization and catalytic epoxidation of cyclohexene using dimeric cis-dioxomolybdenum(VI) bis-bidentate Schiff base complexes supported on single wall carbon nanotubes. *Transit. Met. Chem.* **2008**, 33, 751-757.
 226. Petrovski, Z.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Dias, A. S.; Rodrigues, S. S.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S., Molybdenum(VI) oxides bearing 1,4,7-triazacyclononane and 1,1,1-tris(aminomethyl)ethane ligands: Synthesis and catalytic applications. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2006**, 249, 166-171.
 227. Rezaeifard, A.; Sheikhsheae, I.; Monadi, N.; Stoeckli-Evans, H., Synthesis, Crystal Structure, and Catalytic Properties of Novel Dioxidomolybdenum(VI) Complexes with Tridentate Schiff Base Ligands in the Biomimetic and Highly Selective Oxygenation of Alkenes and Sulfides. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 799-806.
 228. Mitchell, J. M.; Finney, N. S., New molybdenum catalysts for alkyl olefin epoxidation. Their implications for the mechanism of oxygen atom transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 862-869.
 229. Wong, Y. L.; Ng, D. K. P.; Lee, H. K., New chloro, μ -oxo and alkyl derivatives of dioxomolybdenum(VI) and -tungsten(VI) complexes chelated with N_2O tridentate ligands: Synthesis and catalytic activities toward olefin epoxidation. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5276-5285.
 230. Rao, S. N.; Kathale, N.; Rao, N. N.; Munshi, K. N., Catalytic air oxidation of olefins using molybdenum dioxo complexes with dissymmetric tridentate O,N,S-donor Schiff base ligands derived from o-hydroxyacetophenone and S-benzylthiocarbamate or S-methylthiocarbamate. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 4010-4016.
 231. Wong, Y. L.; Tong, L. H.; Dilworth, J. R.; Ng, D. K. P.; Lee, H. K., New dioxo-molybdenum(VI) and -tungsten(VI) complexes with *N*-capped tripodal N_2O_2 tetradentate ligands: Synthesis, structures and catalytic activities towards olefin epoxidation. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4602-4611.
 232. Aziz, A. A. A., Synthesis, spectroscopic characterization, thermal studies, catalytic epoxidation and biological activity of chromium and molybdenum hexacarbonyl bound to a novel N_2O_2 Schiff base. *J. Mol. Struct.* **2010**, 979, 77-85.
 233. Costa, J. S.; Markus, C. M.; Mutikainen, I.; Gamez, P.; Reedijk, J., Molybdenum(VI)/aminopyridinium system as catalyst for the epoxidation of cyclooctene with H_2O_2 . *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2046-2050.
 234. Al-Ajlouni, A. M.; Veljanovski, D.; Capapé, A.; Zhao, J.; Herdtweck, E.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Kinetic Studies on the Oxidation of η^5 -Cyclopentadienyl Methyl Tricarbonyl Molybdenum(II) and the Use of Its Oxidation Products as Olefin Epoxidation Catalysts. *Organometallics* **2009**, 28, 639-645.
 235. Abrantes, M.; Sakthivel, A.; Romão, C. C.; Kühn, F. E., A chiral menthyl cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl chloro complex: Synthesis, heterogenization on MCM-41/MCM-48 and application in olefin epoxidation catalysis. *J. Organometal. Chem.* **2006**, 691, 3137-3145.
 236. Trost, M. K.; Bergman, R. G., Cp^*MoO_2Cl -Catalyzed epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides. *Organometallics* **1991**, 10, 1172-1178.
 237. Chakraborty, D.; Bhattacharjee, M.; Kratzner, R.; Siefken, R.; Roesky, H. W.; Uson, I.; Schmidt, H. G., First structurally characterized organometallic chloro oxo-peroxo compounds of molybdenum and tungsten. *Organometallics* **1999**, 18, 106-108.
 238. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kühn, F. E.; Romão, C. C., A simple entry to $(\eta^5-C_5R_5)$ chlorodioxomolybdenum(VI) complexes ($R = H, CH_3, CH_2Ph$) and their use as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2003**, 22, 2112-2118.

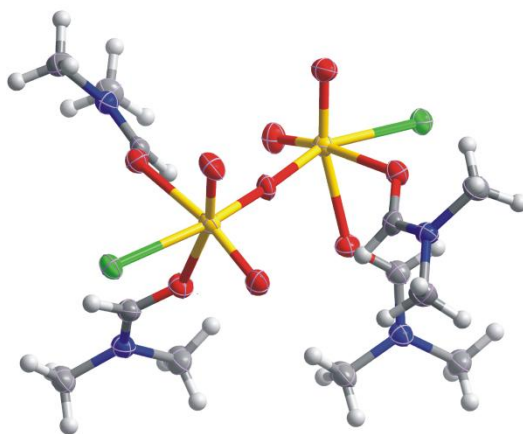
239. Valente, A. A.; Seixas, J. D.; Gonçalves, I. S.; Abrantes, M.; Pillinger, M.; Romão, C. C., CpMo(CO)₃Cl as a precatalyst for the epoxidation of olefins. *Catal. Lett.* **2005**, 101, 127-130.
240. Zhao, J.; Sakthivel, A.; Santos, A. M.; Kühn, F. E., Siloxane functionalized cyclopentadienyl-molybdenum complexes: Synthesis, characterization and catalytic application. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4201-4207.
241. Pratt, M.; Harper, J. B.; Colbran, S. B., Do (pentaarylcyclopentadienyl)molybdenum(VI) dioxo species catalyse alkene epoxidations? Insights from kinetics data. *Dalton Trans.* **2007**, 2746-2748.
242. Braga, S. S.; Gago, S.; Seixas, J. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Santos, T. M.; Gonçalves, I. S.; Romão, C. C., beta-cyclodextrin and permethylated beta-cyclodextrin inclusion compounds of a cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl complex and their use as cyclooctene epoxidation catalyst precursors. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4757-4764.
243. Kandepi, V.; da Costa, A. P.; Peris, E.; Royo, B., Molybdenum(II) Complexes Containing Cyclopentadienyl-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Structure, and Application in Olefin Epoxidation. *Organometallics* **2009**, 28, 4544-4549.
244. Abrantes, M.; Gago, S.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Santos, T. M.; Rocha, J.; Romão, C. C., Incorporation of a (cyclopentadienyl)molybdenum oxo complex in MCM-41 and its use as a catalyst for olefin epoxidation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4914-4920.
245. Martins, A. M.; Romão, C. C.; Abrantes, M.; Azevedo, M. C.; Cui, J. L.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Lemos, M. A.; Lourenço, T.; Poli, R., Mononuclear and binuclear cyclopentadienyl oxo molybdenum and tungsten complexes: Syntheses and applications in olefin epoxidation catalysis. *Organometallics* **2005**, 24, 2582-2589.
246. Zhao, J.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E., Molybdenum and tungsten complexes of composition (η^5 -C₅R₅)MR'(CO)₃ and their use as olefin epoxidation catalyst precursors. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 265-271.
247. Zhao, J.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E., Chiral ansa-bridged η^5 -cyclopentadienyl molybdenum complexes: Synthesis, structure and application in asymmetric olefin epoxidation. *J. Organometal. Chem.* **2006**, 691, 2199-2206.
248. Zhao, J.; Jain, K. R.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E., Ansa-bridged η^5 -cyclopentadienyl molybdenum and tungsten complexes: synthesis, structure and application in olefin epoxidation. *Dalton Trans.* **2007**, 5567-5571.
249. Capapé, A.; Raith, A.; Kühn, F. E., Stable and Catalytically Highly Active ansa Compounds with Cycloalkyl Moieties as Bridging Units. *Adv. Synt. Catal.* **2009**, 351, 66-70.
250. Capapé, A.; Raith, A.; Herdtweck, E.; Cokoja, M.; Kühn, F. E., Synthesis and Catalytic Applications of ansa Compounds with Cycloalkyl Moieties as Bridging Units: A Comparative Study. *Adv. Synt. Catal.* **2010**, 352, 547-556.
251. Li, S. Y.; Kee, C. W.; Huang, K. W.; Hor, T. S. A.; Zhao, J., Cyclopentadienyl Molybdenum(II/VI) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Reactivity under Oxidative Conditions. *Organometallics* **2010**, 29, 1924-1933.
252. Sheng, M. N.; Zajacek, J. G., Hydroperoxide oxidations catalyzed by metals .3. Epoxidation of dienes and olefins with functional groups. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 1839-1843.
253. Baker, T. N.; Mains, G. J.; Sheng, M. N.; Zajacek, J. G., Hydroperoxide oxidations catalyzed by metals .3. Epoxidation of dienes and olefins with functional groups. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1145-1148.
254. Chong, A. O.; Sharpless, K. B., Mechanism of molybdenum and vanadium catalyzed epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1587-1590.
255. Sjogren, M. P. T.; Frisell, H.; Akermar, B.; Norrby, P. O.; Eriksson, L.; Vitagliano, A., Molybdenum-catalyzed allylic substitution. Influence of 1,10-phenanthroline ligands on reactivity and selectivity. *Organometallics* **1997**, 16, 942-950.
256. Joshi, V. S.; Nandi, M.; Zhang, H. M.; Haggerty, B. S.; Sarkar, A., Isolation and x-ray crystal-structure of a dimeric molybdenum(v) oxo complex containing a bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ligand - an unusual case of dioxygen activation. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1301-1303.
257. Morales, D.; Perez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Corzo-Suarez, R.; Garcia-Granda, S.; Miguel, D., An easily accessed molybdenum Lewis acid as a catalyst for imine aziridination. *Organometallics* **2002**, 21, 1540-1545.
258. Saraiva, M. S.; Quintal, S.; Portugal, F. C. M.; Lopes, T. A.; Félix, V.; Nogueira, J. M. F.; Meireles, M.; Drew, M. G. B.; Calhorda, M. J., Nitrogen donor ligands bearing N-H groups: Effect on catalytic and cytotoxic activity of molybdenum η^3 -allyldicarbonyl complexes. *J. Organometal. Chem.* **2008**, 693, 3411-3418.

259. Alonso, J. C.; Neves, P.; da Silva, M. J.; Quintal, S.; Vaz, P. D.; Silva, C.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; Calhorda, M. J.; Félix, V.; Drew, M. G. B., Molybdenum η^3 -allyl dicarbonyl complexes as a new class of precursors for highly reactive epoxidation catalysts with tert-butyl hydroperoxide. *Organometallics* **2007**, 26, 5548-5556.
260. Vasconcellos-Dias, M.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D.; Ferreira, P.; Brandão, P.; Félix, V.; Calhorda, M. J., Heptacoordinate tricarbonyl Mo(II) complexes as highly selective oxidation homogeneous and heterogeneous catalysts. *J. Catal.* **2008**, 256, 301-311.
261. Kandepe, V.; Cardoso, J. M. S.; Royo, B., N-Heterocyclic Carbene-Based Molybdenum and Tungsten Complexes as Efficient Epoxidation Catalysts with H₂O₂ and tert-Butyl Hydroperoxide. *Catal. Lett.* **2010**, 136, 222-227.
262. Saraiva, M. S.; Dias, N. L.; Nunes, C. D.; Vaz, P. D.; Nunes, T. G.; Calhorda, M. J., Activity of Mo(II) allylic complexes supported in MCM-41 as oxidation catalysts precursors. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117, 670-677.
263. Fernandes, C. I.; Silva, N. U.; Vaz, P. D.; Nunes, T. G.; Nunes, C. D., Bio-inspired Mo(II) complexes as active catalysts in homogeneous and heterogeneous olefin epoxidation. *Appl. Catal., A* **2010**, 384, 84-93.
264. Sheldon, R. A., Molybdenum-catalyzed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides .1. Kinetic and product studies. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, 92, 253-266.
265. Sheldon, R. A., Molybdenum-catalyzed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides .2. Isolation and structure of catalyst. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, 92, 367-373.
266. Comas-Vives, A.; Lledos, A.; Poli, R., A Computational Study of the Olefin Epoxidation Mechanism Catalyzed by Cyclopentadienyloxidomolybdenum(VI) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2147-2158.
267. Costa, P. J.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Olefin epoxidation catalyzed by η^5 -cyclopentadienyl molybdenum compounds: A computational study. *Organometallics* **2010**, 29, 303-311.
268. Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J., Olefin epoxidation with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by MoO₂X₂L complexes: a DFT mechanistic study. *Dalton Trans.* **2006**, 1383-1389.
269. Groarke, M.; Gonçalves, I. S.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E., New insights into the reaction of t-butylhydroperoxide with dichloro- and dimethyl(dioxo)molybdenum(VI). *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 108-112.
270. Herrmann, W. A.; Lobmaier, G. M.; Priermeier, T.; Mattner, M. R.; Scharbert, B., New dioxomolybdenum(VI) catalysts for the selective oxidation of terminal n-alkenes with molecular oxygen. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1997**, 117, 455-469.
271. Deubel, D. V.; Frenking, G.; Gisdakis, P.; Herrmann, W. A.; Rosch, N.; Sundermeyer, J., Olefin epoxidation with inorganic peroxides. Solutions to four long-standing controversies on the mechanism of oxygen transfer. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 645-652.
272. Sharpless, K. B.; Williams, D. R.; Townsend, J. M., Mechanism of epoxidation of olefins by covalent peroxides of molybdenum. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 295-296.
273. Deubel, D. V.; Frenking, G., 3+2 versus 2+2 addition of metal oxides across C=C bonds. Reconciliation of experiment and theory. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 645-651.
274. Deubel, D. V.; Sundermeyer, J.; Frenking, G., Mechanism of the olefin epoxidation catalyzed by molybdenum diperoxo complexes: Quantum-chemical calculations give an answer to a long-standing question. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10101-10108.
275. Di Valentin, C.; Gisdakis, P.; Yudanov, I. V.; Rosch, N., Olefin epoxidation by peroxo complexes of Cr, Mo, and W. A comparative density functional study. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2996-3004.
276. Deubel, D. V.; Sundermeyer, J.; Frenking, G., Olefin epoxidation with transition metal η^2 -peroxo complexes: The control of reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1819-1827.
277. Yudanov, I. V., Mechanism of olefin epoxidation with transition metal peroxo complexes: DFT study. *J. Struct. Chem.* **2007**, 48, S111-S124.
278. Thiel, W. R., Metal catalyzed oxidations .5. Catalytic olefin epoxidation with seven-coordinate oxobisperoxo molybdenum complexes: A mechanistic study. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1997**, 117, 449-454.
279. Hroch, A.; Gemmecker, G.; Thiel, W. R., Metal-catalyzed oxidations, 10 - New insights into the mechanism of hydroperoxide activation by investigation of dynamic processes in the coordination sphere of seven-coordinated molybdenum peroxo complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1107-1114.
280. Thiel, W. R.; Priermeier, T., The first olefin-substituted peroxomolybdenum complex - insight into a new mechanism for the molybdenum-catalyzed epoxidation of olefins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1737-1738.

281. Chaumette, P.; Mimoun, H.; Saussine, L.; Fischer, J.; Mitschler, A., Peroxo and alkylperoxidic molybdenum(VI) complexes as intermediates in the epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides. *J. Organometal. Chem.* **1983**, 250, 291-310.
282. Dinoi, C.; Ciclosi, M.; Manoury, E.; Maron, L.; Perrin, L.; Poli, R., Olefin Epoxidation by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MeCN}$ Catalysed by Cyclopentadienyloxidotungsten(VI) and Molybdenum(VI) Complexes: Experiments and Computations. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9572-9584.

Capítulo 2

Epoxidação de olefinas na presença de complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, em que L é uma *N,N*-dialquilamida: formação de espécies activas dioxo- μ -oxo de molibdénio(VI)



CAPÍTULO 2

Epoxidação de olefinas na presença de complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, em que L é uma *N,N*-dialquilamida: formação de espécies activas dioxo- μ -oxo de molibdénio(VI)

2.1. Introdução.....	77
2.2. Parte experimental.....	78
2.2.1. Materiais e métodos	78
2.2.2. Síntese e caracterização de complexos de dioxomolibdénio (VI)	78
2.2.3. Difracção de raios-X de monocristal	81
2.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas	84
2.2.5. Estudos cinéticos da reacção dos complexos com <i>t</i> BHP _{dec}	85
2.3. Resultados e discussão	85
2.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de dioxomolibdénio(VI).....	85
2.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	90
2.3.2.1. Epoxidação do cicloocteno: considerações gerais	90
2.3.2.2. Epoxidação do cicloocteno: efeito do solvente, oxidante e da temperatura	94
2.3.2.3. Epoxidação de outras olefinas	97
2.3.2.4. Reciclagem dos catalisadores	97
2.3.2.5. Espécies activas que se podem formar durante a reacção catalítica	99
2.3.3. Estudos cinéticos UV/Vis da reacção dos complexos com <i>t</i> BHP.....	103
2.4. Conclusões.....	108
2.5. Bibliografia	110

2.1. Introdução

Dioxocomplexos de molibdénio(VI) do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_n]$ são de grande interesse como modelos para molibdoenzimas¹⁻⁵, como agentes de transferência de oxigénio⁶⁻⁸ e como precursores de catalisadores para a epoxidação de olefinas em fase líquida⁹⁻¹⁵. Uma larga gama de complexos com diferentes ligandos aniónicos X (F, Cl, Br, alquilos, OR, OSiR₃, SR) e neutros tem vindo a ser estudada. O ligando L pode consistir em dois ligandos monodentados (DMF^{8, 16-18}, THF¹⁹, R₂SO^{4, 6-8, 20}, RCN²¹, H₂O^{8, 22-24}, OPR₃^{3, 8, 9, 12-15, 25, 26}) ou num ligando bidentado, com átomos dadores como oxigénio^{9, 27}, azoto^{4, 10-13, 28-30} e/ou enxofre^{31, 32}. Complexos derivados de $[\text{MoO}_2\text{X}_2]$ (X = Cl, Br) com moléculas de solvente DMF, THF, R₂SO e RCN foram investigados anteriormente em várias reacções catalíticas, como a oxidação da trifenilfosfina a óxido de trifenilfosfina⁶⁻⁸ e a oxidação de tióis a compostos dissulfureto^{7, 8, 33}, oxidação aeróbia de álcoois benzílicos (com grupos substituintes dadores de electrões no anel aromático que favorecem a oxidação do grupo álcool benzílico, uma vez que o álcool benzílico não é oxidado nas mesmas condições) aos aldeídos correspondentes³⁴, epoxidação de olefinas^{21, 35, 36} e a ciclização redutora de nitrobifenilos e nitroestirenos a carbazóis e indóis³⁷. A curva cinética para a epoxidação do *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{dec}, na presença do complexo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{RCN})_2]$ (R = Me ou Ph), a 55 °C, sem a adição de solvente, atingiu rapidamente um patamar a 65% de conversão, o que foi atribuído à sensibilidade deste complexo à água²¹. Comparando os resultados da literatura é interessante verificar que o desempenho catalítico do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ é superior ao de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{RCN})_2]$: no primeiro caso obteve-se 95% rendimento de 1,2-epoxiciclooctano em 2 h, após o que a reacção foi completa, a 55 °C³⁵. A estabilidade catalítica foi investigada através da adição de uma segunda carga de substrato e oxidante ao reactor após 24 h. Inicialmente, a reacção foi ligeiramente mais lenta no segundo ciclo, mas após 1 h as curvas cinéticas para os dois ciclos convergiram para 98% de conversão às 6 h. Estes resultados parecem ser bastante interessantes pelo facto de o DMF ser comercializado e relativamente barato, o que é atractivo do ponto de vista da preparação do catalisador.

Neste capítulo estendeu-se o estudo a complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{RCONR}')_2]$, com $\text{R}' \in \{\text{H, metilo, etilo, fenilo}\}$ e $\text{R} \in \{\text{H, metilo, etilo}\}$ e explorou-se a influência dos grupos R e R' no desempenho catalítico. De modo a obter um maior conhecimento acerca das

espécies catalíticas activas formadas, investigou-se a reacção dos complexos com *t*BHP_{dec} através de dois métodos:

- i) Isolamento e caracterização do produto formado por tratamento do complexo [MoO₂Cl₂(DMF)₂] com um excesso de *t*BHP_{dec};
- ii) Estudos cinéticos da reacção dos complexos [MoO₂Cl₂(RCONR'₂)₂] com *t*BHP_{dec}, por espectroscopia UV/Vis, que permitiu obter as constantes de velocidade e os parâmetros de activação.

2.2. Parte experimental

2.2.1. Materiais e métodos

As análises elementares para CHN foram realizadas na Universidade de Aveiro. Os espectros de FT-IR foram obtidos com pastilhas de KBr usando um espectrofotómetro de infravermelho FT-IR Mattson-7000. Os espectros de Raman foram obtidos com um instrumento Bruker RFS100/S FT (Nd:YAG laser, excitação a 1064 nm, detector InGaAs). Os espectros de ¹H RMN foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrómetro Bruker CXP 300 e o tetrametilsilano (TMS) como referência. Todas as preparações e manipulações dos complexos foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob fluxo/atmosfera de azoto. O diclorometano anidro e o complexo [MoO₂Cl₂] foram usados tal como recebidos. O *n*-hexano e o éter dietílico foram previamente secos recorrendo a procedimentos comuns (Na/benzofenona) e armazenados sob N₂ e com peneiros moleculares de 4 Å. A solução de *t*BHP_{dec} (5.5 M em decano, pode conter até ca. 4.% (m/m) de água) foi usada tal como recebida.

2.2.2. Síntese e caracterização de complexos de dioxomolibdénio (VI)

Síntese do complexo [MoO₂Cl₂(DMF)₂] (DMF = *N,N*-dimetilformamida) (1):

Uma mistura de MoO₃ (10 g, 69.5 mmol) e de 6 M HCl (100 mL) foi aquecida a uma temperatura próxima do ponto de ebulição, sob agitação, até que a maioria do MoO₃

estivesse dissolvido. Nessa altura, a mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente e o DMF (recentemente destilado, 25 mL) foi adicionado ao filtrado sob agitação. O filtrado microcristalino resultante foi lavado com acetona (50 mL) e seco sob vácuo²².

Rendimento: 21.2 g, 88%. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{MoN}_2\text{O}_4$ (345.03). Análise elementar (AE): teórico - C 20.89, H 4.09, N 8.12; experimental - C 20.49, H 3.89, N 7.95. ^1H RMN (300 MHz, t.a., CDCl_3): δ = 7.89 (s, 1 H), 2.84 (s, 3 H), 2.75 (s, 3 H), 7.89 (s, 1 H) ppm. FT-IR (KBr): ν = 2948 (m), 1650 (vs, ν_{CO}), 1490 (m, ν_{CN} de OC-N), 1439 (vs), 1377 (vs), 1248 (s), 1115 (s), 1057 (m), 1009 (m), 944 (vs), 907 (vs, $\nu_{\text{Mo=O}}$), 689 (vs), 389 (s), 338 (s, $\nu_{\text{Mo-Cl}}$, assim) cm^{-1} . Raman: ν = 3016, 2986, 2942, 2827, 1646, 1493, 1436, 1425, 1376, 1120, 938, 905, 865, 689, 683, 419, 390, 378, 311, 260, 225, 150, 127, 85 cm^{-1} .

Síntese dos complexos 2-5: A uma suspensão de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (1.0 g, 5.0 mmol) em CH_2Cl_2 (30 mL) adicionaram-se dois equivalentes de ligando L (Figura 2.1). A solução foi agitada durante 2 h, filtrada e evaporada até à secura em vácuo; o sólido amarelo formado foi lavado com éter dietílico e seco sob vácuo.

$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2]$ (DMA = N,N-dimetilacetamida) (2): Rendimento: 1.80 g, 96%. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{MoN}_2\text{O}_4$ (373.09). AE: teórico - C 25.75, H 4.85, N 7.50; experimental - C 25.85, H 5.2, N 7.45. ^1H RMN (300 MHz, t.a., CDCl_3): δ = 2.42 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$), 3.14 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm. FT-IR (KBr): ν = 2943 (m), 1609 (vs, ν_{CO}), 1509 (m, ν_{CN} de OC-N), 1425 (m), 1404 (s), 1255 (s), 1197 (s), 1027 (s), 950 (s), 911 (vs, $\nu_{\text{Mo=O}}$), 748 (s), 321 (vs) cm^{-1} . Raman: ν = 1505 (w), 947 (s), 909 (w) cm^{-1} .

$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMPA})_2]$ (DMPA = N,N-dimetilpropionamida) (3): Rendimento: 1.73 g, 86%. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{MoN}_2\text{O}_4$ (401.14). AE: teórico - C 29.95, H 5.55, N 7.00; experimental - C 30.15, H 5.95, N 6.95. ^1H RMN (300 MHz, t.a., CDCl_3): δ = 1.29 (t, 6 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.74 (q, 4 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.17 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ppm. FT-IR (KBr): ν = 2940 (m), 1602 (vs, ν_{CO}), 1510 (m, ν_{CN} de OC-N), 1245 (s), 1185 (s), 1062 (vs), 950 (s), 911 (s, $\nu_{\text{Mo=O}}$), 580 (vs), 483 (vs), 391 (s), 322 (vs) cm^{-1} . Raman: ν = 1514 (w), 946 (vs), 906 (w) cm^{-1} .

[MoO₂Cl₂(DEF)₂] (DEF = *N,N*-dietilformamida) (4): Rendimento: 1.85 g, 92%. C₁₀H₂₂Cl₂MoN₂O₄ (401.14). AE: teórico - C 29.95, H 5.55, N 7.0; experimental - C 30.2, H 5.9, N 6.95. ¹H RMN (300 MHz, t.a., CDCl₃): δ = 1.22-1.33 (m, 12 H, N(CH₂CH₃)₂), 3.42-3.54 (m, 8 H, N(CH₂CH₃)₂), 8.35 (s, 2 H, HC(O)) ppm. FT-IR (KBr): ν = 2948 (m), 1637 (vs, ν_{CO}), 1450 (vs), 945 (s), 908 (s, ν_{Mo=O}), 821 (vs), 657 (vs), 533 (vs), 443 (s), 332 (s) cm⁻¹. Raman: ν = 943 (vs), 915 (w) cm⁻¹.

[MoO₂Cl₂(DPF)₂] (DPF = *N,N*-difetilformamida) (5): Rendimento: 2.7 g, 91%. C₂₆H₂₂Cl₂MoN₂O₄ (593.31). AE: teórico - C 52.65, H 3.75, N 4.7; experimental - C 52.45, H 3.55, N 5.1. ¹H RMN (300 MHz, t.a., CDCl₃): δ = 7.12-7.42 (m, 20 H, H-fenilo), 8.73 (s, 2 H, HC(O)) ppm. FT-IR (KBr): ν = 1630 (vs), 1618 (vs, ν_{CO}), 1376 (vs), 950 (s), 910 (s, ν_{Mo=O}), 763 (vs), 747 (vs), 692 (vs), 581 (vs), 334 (vs) cm⁻¹. Raman: ν = 951 (s), 912 (w) cm⁻¹.

[{MoO₂Cl(DMF)₂]₂(μ-O)] (DMF = *N,N*-dimetilformamida) (6): A uma solução de [MoO₂Cl₂(DMF)₂] (0.3 g, 0.87 mmol) em DMF (6 mL) adicionaram-se 13 mmol de *t*BHP (5.5 M em decano). A solução resultante foi colocada sob agitação num banho de gelo durante 2 h. Posteriormente, foi adicionado *n*-hexano para dar início à precipitação do sólido, tendo ficado a mistura a repousar durante 3 dias a -30 °C. Seguidamente, a solução foi filtrada e o sólido seco sob vácuo.

Rendimento: 0.19 g, 69%. C₁₂H₂₈Cl₂Mo₂N₄O₉ (635.16). AE: teórico - C 22.7, H 4.45, N 8.8; experimental - C 22.65, H 4.5, N 8.75. ¹H NMR (300 MHz, t.a., CD₃COCD₃): δ = 2.84 (s, 6 H, N-CH₃), 2.93 (s, 12 H, N-CH₃), 3.01 (s, 6 H, N-CH₃), 8.03 (s, 4 H, HC(O)) ppm. FT-IR (KBr): ν = 2930 (s), 1649 (vs, ν_{CO}), 1492 (s), 1429 (vs), 1366 (vs), 948 (s), 903 (vs, ν_{Mo=O}), 767 (vs, ν_{Mo-O-Mo}), 680 (vs), 568 (s), 333 (s) cm⁻¹. Raman: ν = 939 (vs), 902 (m, ν_{Mo=O}) cm⁻¹.

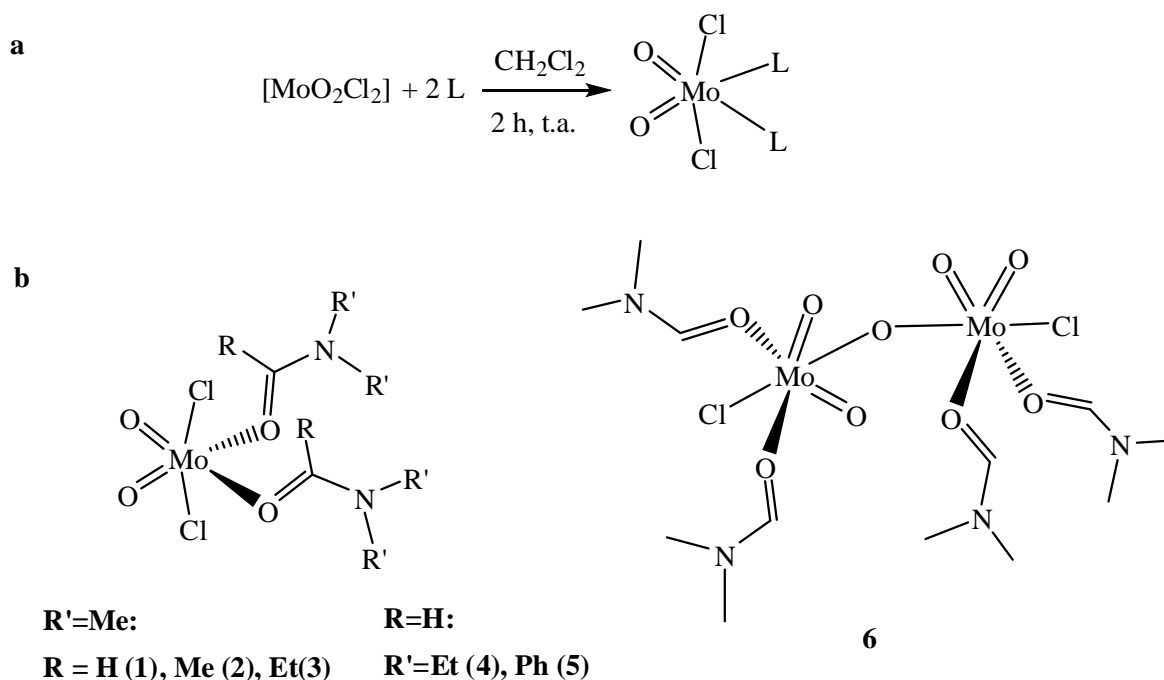


Figura 2.1. a - Esquema representativo da síntese dos complexos 2-5. **b** - Estruturas químicas dos complexos 1-6.

2.2.3. Difraccção de raios-X de monocristal

Os cristais de **6** analisados por difracção de raios-X foram obtidos através da evaporação lenta da solução do complexo **1** em DMF. Um monocristal foi recolhido manualmente do meio de cristalização e imerso imediatamente num óleo de vácuo perfluoropoliéter (de grande viscosidade) FOMBLIN Y (Aldrich LVAC 25/6)³⁸, de modo a evitar a degradação por evaporação do solvente. O cristal foi depois colocado num CryoLoop da Hampton Research com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi2000 equipado com lentes Carl Zeiss.

Os dados foram recolhidos a -173 °C num difractómetro Bruker, modelo X8 Kappa APEX II, com um detector de área CCD (from *charge-coupled device*) e radiação Mo K_{α} monocromada com um filtro de grafite ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) controlado pelo pacote de software APEX2³⁹ e equipado com um crióstato da Oxford Cryosystems, modelo Series 700, monitorizado remotamente usando o software Cryopad⁴⁰.

As imagens foram processadas usando o pacote de software SAINT+ ⁴¹ e os dados corrigidos para absorção pelo método semi-empírico de aquisições múltiplas de reflexões implementado no SADABS ⁴². A estrutura foi resolvida usando o algoritmo de síntese Patterson implementado em SHELXS-97 ⁴³, que permitiu a localização imediata do centro cristalográfico independente Mo(VI) e do ligando cloreto coordenado. Os restantes átomos, excluindo os de hidrogénio, foram directamente localizados em mapas de diferenças de Fourier calculados através de sucessivos ciclos de refinamento em F^2 de mínimos quadrados com matriz completa usando o SHELXL-97 ⁴⁴. Os átomos, que não os de hidrogénio, foram sucessivamente refinados usando parâmetros de deslocamento anisotrópico. Os átomos de hidrogénio foram localizados nas suas posições geométricas idealizadas usando as instruções apropriadas *HFIX* do SHELXL (43 e 137 para a formamida e para os grupos metilo do DMF, respectivamente). Estes átomos foram incluídos nos ciclos de refinamento subsequentes numa aproximação *riding-motion* com parâmetros de deslocamento térmico isotrópico (U_{iso}) fixados a 1.2 ou 1.5 vezes U_{eq} do átomo de carbono ao qual estão ligados, respectivamente.

O último mapa de diferenças de Fourier apresentou o maior pico (0.871 eÅ^{-3}) e o buraco (-1.031 eÅ^{-3}) localizados a 0.83 Å e 0.78 Å de Mo(1).

Os detalhes da recolha de dados cristalográficos e refinamento da estrutura estão sumariados na Tabela 2.1. O software usado para as figuras foi o Crystal Impact Diamond.

Tabela 2.1. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura para

[{MoO₂Cl(DMF)₂}₂(μ-O)] (6).

Fórmula	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₂ Mo ₂ N ₄ O ₉
Massa molecular relativa	635.16
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
<i>a</i> /Å	12.6523(7)
<i>b</i> /Å	13.3656(7)
<i>c</i> /Å	13.1889(7)
<i>β</i> °	90.952(4)
Volume/Å ³	2230.0(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _c /g cm ⁻³	1.892
<i>μ</i> (Mo-Kα)/mm ⁻¹	1.414
Tamanho do cristal/mm	0.18×0.16×0.08
Tipo de cristal	Blocos incolores
Gama de <i>θ</i>	3.78 to 30.49
Gama de índices	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17; -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17; -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexões recolhidas	20032
Reflexões independentes	3364 (<i>R</i> _{int} = 0.0564)
Completude dos dados até <i>θ</i> = 30.49°	99.2%
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a,b]	<i>R</i> 1 = 0.0331; <i>wR</i> 2 = 0.0709
Índices <i>R</i> finais (todos os dados) ^[a,b]	<i>R</i> 1 = 0.049; 7; <i>wR</i> 2 = 0.0774
Esquema de pesos para o refinamento ^[c]	<i>m</i> = 0.0362; <i>n</i> = 1.6573
Pico e buraco nos mapas de Fourier	0.871 e -1.031 eÅ ⁻³

$$[a] R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; [b] wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$$

$$[c] w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

2.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas

As reacções de epoxidação catalítica em fase líquida foram realizadas usando um microreactor (capacidade = 5 mL) equipado com uma válvula e um agitador magnético (800 rpm), imerso num banho de óleo termostatzado (Figura 2.2). Tipicamente, foram adicionados ao microreactor o complexo (18 μmol), a olefina (1.8 mmol) e o oxidante (2.75 mmol, 5.5 M *t*BHP em decano ou 70% aq. *t*BHP, designados *t*BHP_{dec} e *t*BHP_{aq}, respectivamente).

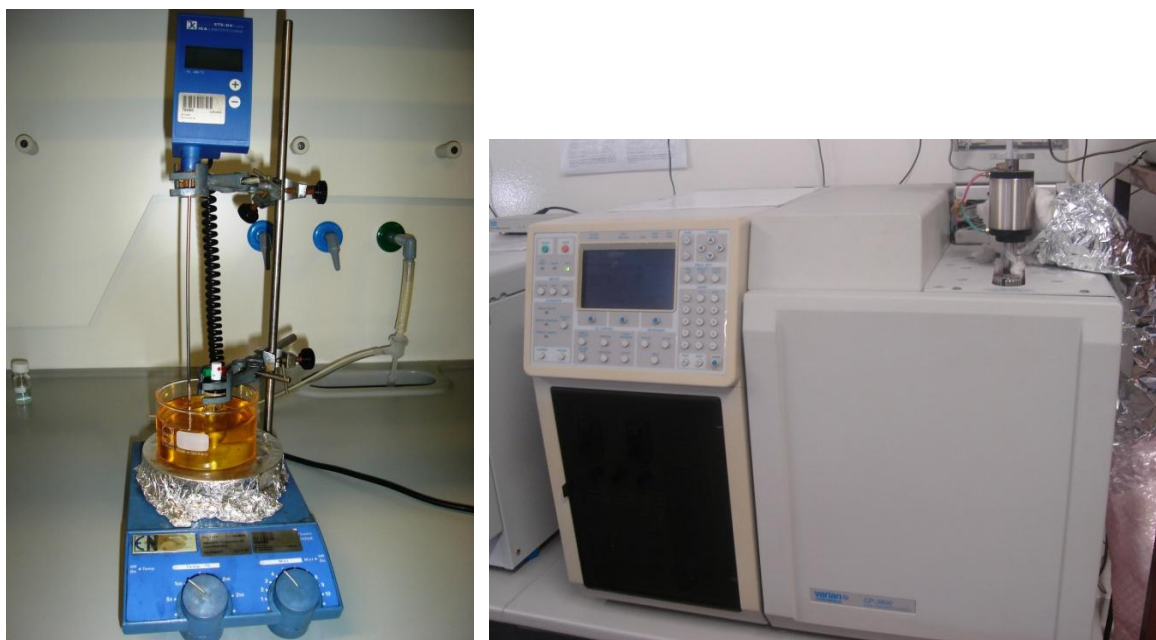


Figura 2.2. Montagem experimental relativa aos testes catalíticos (à esquerda) e cromatógrafo de gás, Varian 3800 (à direita).

Os testes catalíticos foram realizados em atmosfera de ar, sem solvente adicional (para além do decano presente na solução de *t*BHP) ou com 2 ml de etanol, 1,2-dicloroetano (DCE) ou acetonitrilo (MeCN). Foram estudados diferentes substratos, tais como *cis*-cicloocteno, (*R*)-(+)-limoneno, α -(+)-pineno e 2-norborneno, usando DCE como solvente. As reacções catalíticas foram monitorizadas usando um GC Varian 3800 equipado com uma coluna capilar (DB-5, 30 m \times 0.25 mm) e um detector de ionização de

chama (FID) (Figura 2.2). Os produtos foram identificados por GC-MS (HP 5890 Series II GC e HP 5970 Series Mass Selective Detector) usando He como gás de arrasto. O undecano foi usado como padrão interno adicionado após a reacção.

As fórmulas de cálculo da conversão de substrato e rendimento em epóxido encontram-se registadas no Anexo III.

2.2.5. Estudos cinéticos da reacção dos complexos com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$

Os estudos cinéticos foram realizados usando o método do reagente ($t\text{BHP}$) em excesso (em relação ao complexo). Tipicamente, uma determinada quantidade adequada de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ foi adicionada à célula de quartzo de UV termostaticada (20-50°C) contendo uma solução do complexo metálico em MeCN, de modo a obter um volume total constante de 3 mL e uma concentração inicial do complexo metálico entre 3×10^{-4} e 4×10^{-4} M. A formação do produto foi monitorizada ao longo do tempo através da variação de absorvância a um determinado comprimento de onda entre 300 e 500 nm, usando um espectrofotómetro UV-VIS Varian Cary Bio50 equipado com um suporte múltiplo de células termostaticado.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de dioxomolibdénio(VI)

O complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ (**1**) foi sintetizado por adição do ligando a uma solução ácida de MoO_3 e a sua caracterização está de acordo com o esperado^{22, 35, 45}. Para as outras amidas, a reacção directa de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ com dois equivalentes do ligando L em CH_2Cl_2 formou os complexos **2-5** na forma de pós de cor amarelo-pálido, com rendimentos entre 86 e 96 (mol/mol) %. Estes complexos são solúveis em CH_2Cl_2 e insolúveis em éter dietílico, hexano e pentano. Os complexos **1-5** são mais estáveis ao ar que os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$ com L= MeCN, THF, que são sensíveis ao ar e à humidade e, como tal, devem ser manuseados e armazenados sob atmosfera de gás inerte^{28, 46}. Os espectros de FT-IR (Figura 2.3) e Raman (não apresentados) dos complexos **1-5** apresentam um par de

bandas nos intervalos $940\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ e $905\text{--}915\text{ cm}^{-1}$, atribuídas às vibrações de elongação simétricas e assimétricas do grupo $cis\text{-}[\text{MoO}_2]^{2+}$, respectivamente. As respectivas vibrações para os complexos análogos com $L \in \{\text{MeCN}, \text{THF}\}$, surgiram a valores maiores de número de onda (cerca de 960 e 920 cm^{-1}), o que é consistente com uma coordenação mais forte do ligando L nos complexos **1-5** (não visíveis) ⁴⁵.

Os espectros FT-IR dos cinco compostos permitiram concluir que o ligando amida estava coordenado através do átomo de oxigénio. As bandas correspondentes à elongação do grupo carbonilo localizadas a $1640\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ nos ligandos livres, foram desviadas para $1602\text{--}1653\text{ cm}^{-1}$ (diferenças de $20\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) nos complexos. Este resultado explica-se pelo decréscimo no carácter da ligação dupla de $\text{C}=\text{O}$ e aumento do carácter de ligação simples de $\text{C}-\text{N}$ ⁴⁷. A gama de valores de $\nu(\text{C}=\text{O})$ para os complexos era relativamente larga, o que pode ser interpretado como a média de interações $\text{Mo(VI)}\text{-carbonilo}$ de intensidades variáveis. Por outro lado, a gama de valores das frequências de elongação relativas ao grupo $cis\text{-}[\text{MoO}_2]^{2+}$ eram relativamente estreitas.

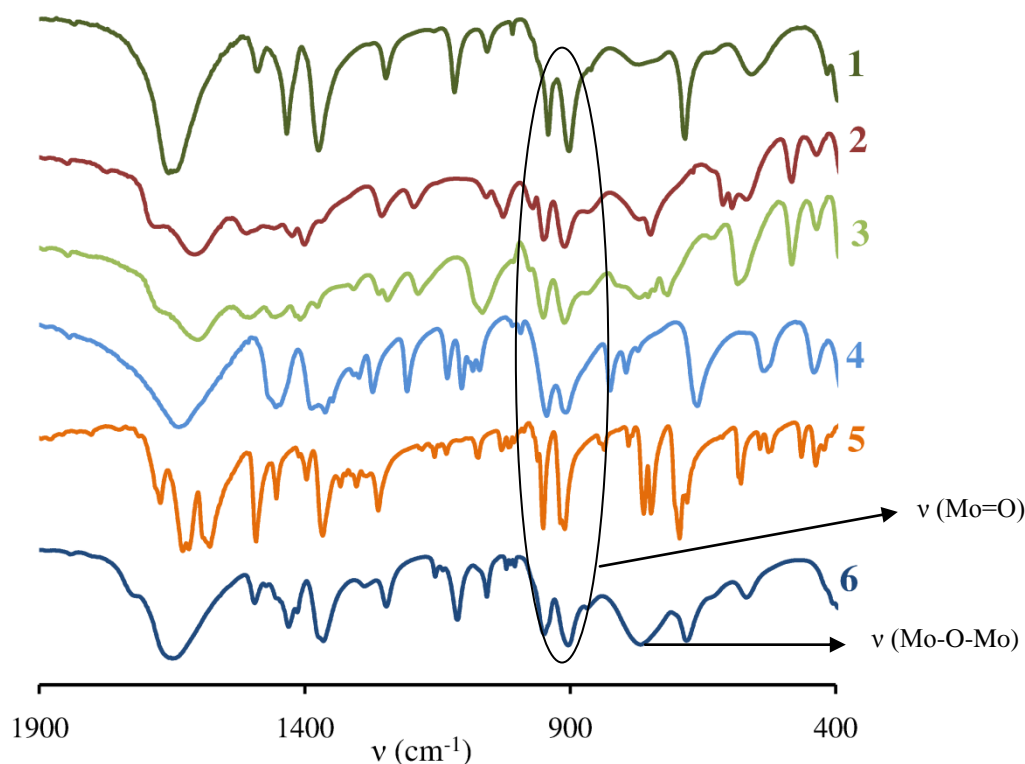


Figura 2.3- Espectros de FT-IR dos complexos **1-6** (transmitância vs número de onda).

O tratamento de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ com um largo excesso de *t*BHP (15 eq.) em decano/DMF originou o complexo binuclear $[\{\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**). O espectro de FT-IR de **6** (Figura 2.3) revelou a presença do grupo *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$ ($\nu_{\text{Mo=O}} = 903$ e 948 cm^{-1}), da ligação Mo–O–Mo ($\nu_{\text{Mo–O–Mo}} = 767\text{ cm}^{-1}$) e a coordenação do DMF através do seu átomo oxigénio ($\nu_{\text{CO}} = 1649\text{ cm}^{-1}$).

Embora a descrição cristalográfica de **6** à temperatura ambiente tenha sido realizada por Atovmyan et al. em 1970⁴⁸, as coordenadas 3D não existiam na versão mais recente da Base de Dados Estrutural de Cambridge (CSD, Versão 5.30, Novembro de 2008 com uma actualização)^{49, 50}. Para além disso, o factor indicativo R era bem mais alto (>10%) e o artigo original não continha as coordenadas atómicas fraccionais. Por conseguinte, determinou-se a estrutura de **6** por difracção de raios-X de monocristal à temperatura de -173 °C, usando uma resolução até 0.70 Å. Desde o artigo de Atovmyan *et al.*⁴⁸ apenas foram relatadas outras três estruturas de complexos binucleares de Mo(VI) com ponte em oxigénio e com ligandos DMF, nomeadamente $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{hpb})_2(\text{DMF})_4]$ (hpb = 2-*o*-hidroxifenilbenzimidazólio) por Caparelli *et al.*⁵¹ e $[\text{Mo}_2\text{O}_3(3\text{-}t\text{-Bussp})_2(\text{DMF})_2]$ e $[\text{Mo}_2\text{O}_3(3\text{-EtOssp})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2\text{DMF}$ por Holm *et al.* (3-*t*-Bussp = 3-*terc*-butilsalicilaldeído; 3-EtOssp = 3-etilsalicilaldeído)⁵². A unidade molecular binuclear $[\text{Mo}_2\text{O}_5\text{Cl}_2(\text{DMF})_4]$ em **6** tem simetria cristalográfica C_2 em torno do grupo μ_2 -oxo (Figura 2.4), que impõe uma distância Mo(1)⋯Mo(1)ⁱ de 3.783(1) Å e um ângulo de Mo(1)–(μ_2 -O)–Mo(1)ⁱ de 175.02(15)° [código de simetria: (i) 1-*x*, *y*, 1.5-*z*].

O único centro cristalográfico Mo(VI) possui duas moléculas DMF coordenadas, assim como um ligando cloreto, dois grupos oxo terminais e uma ponte μ_2 -oxo; a geometria de coordenação de $\{\text{MoClO}_5\}$ é octaédrica (muito) distorcida. Os valores dos comprimentos de ligação Mo–(O,Cl) pertencem ao intervalo 1.6983(19)-2.4394(6) Å e os valores dos ângulos internos *cis* e *trans* dos octaedros variam na gama 78.08(7)-103.46(9)° e 159.47(4)-167.87(8)°, respectivamente (Figura 2.4 e Tabela 2.2). As gamas largas destes parâmetros geométricos resultam das diferentes naturezas químicas de cada ligando da primeira esfera de coordenação.

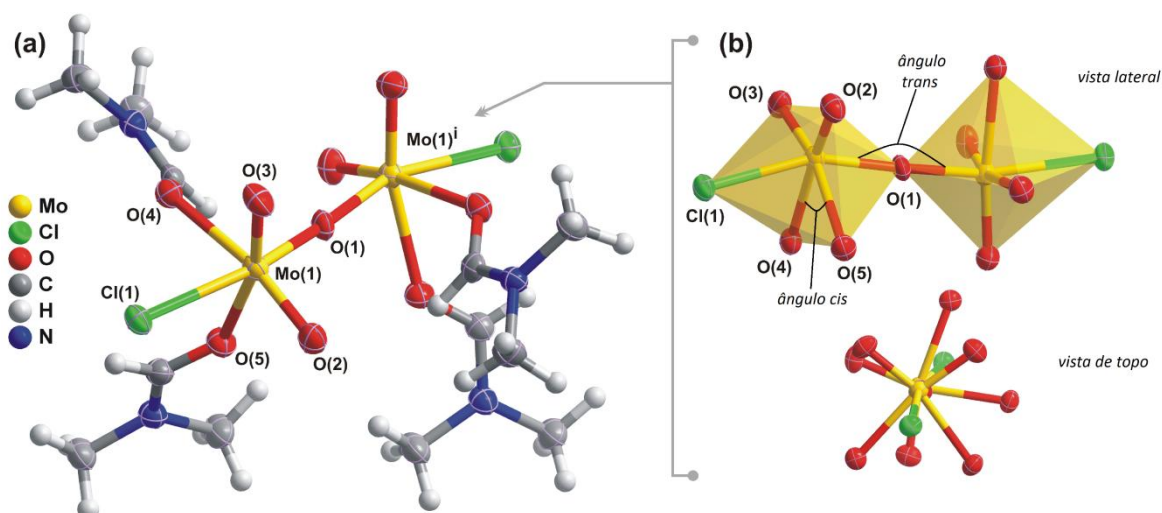


Figura 2.4. **a-** Representação esquemática de $[\{MoO_2Cl(DMF)_2\}_2(\mu-O)]$ (6) com todos os átomos, excluindo os de hidrogénio, representados como elipsóides térmicos desenhados com um grau de probabilidade de 70% . Os átomos de hidrogénio estão representados como pequenas esferas com raios arbitrários. As identificações atômicas são fornecidas para os átomos que compõem a primeira esfera de coordenação de Mo(1). **b-** Vistas lateral e de topo da unidade central $\{Mo_2Cl_2O_9\}$. Os comprimentos e os ângulos das ligações estão apresentados na Tabela 2.2. Transformação simétrica para gerar os átomos equivalentes: $1-x, y, 1.5-z$.

As bandas Mo=O exercem claramente o típico efeito *trans* por deslocamento do centro Mo(VI) resultante do vector O(1)→Cl(1) em cerca de 0.35 Å, com as ligações Mo=O (correspondentes aos ligandos oxo) a serem as mais curtas (1.6984(18) e 1.6983(19) Å). Tal contrasta com as moléculas DMF coordenadas em posição *trans* relativamente aos ligandos óxido que também compõem o plano equatorial do octaedro (comprimentos de ligação Mo–O entre 2.2581(18) e 2.2321(17) Å). Os dois ligandos cloro relacionados simetricamente estão em posições axiais, minimizando a repulsão estereoquímica global.

Tabela 2.2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações do ambiente de coordenação de Mo^{VI} presente no complexo [{MoO₂Cl(DMF)₂}₂(μ-O)] (**6**)^[a].

Mo(1)–O(1)	1.8934(3)	Mo(1)–O(4)	2.2581(18)
Mo(1)–O(2)	1.6984(18)	Mo(1)–O(5)	2.2321(17)
Mo(1)–O(3)	1.6983(19)	Mo(1)–Cl(1)	2.4394(6)
O(1)–Mo(1)–O(4)	82.69(5)	O(3)–Mo(1)–O(2)	103.46(9)
O(1)–Mo(1)–O(5)	82.87(8)	O(3)–Mo(1)–O(4)	87.77(8)
O(1)–Mo(1)–Cl(1)	159.47(4)	O(3)–Mo(1)–O(5)	164.70(8)
O(2)–Mo(1)–O(1)	99.30(7)	O(3)–Mo(1)–Cl(1)	90.04(6)
O(2)–Mo(1)–O(4)	167.87(8)	O(4)–Mo(1)–Cl(1)	80.64(5)
O(2)–Mo(1)–O(5)	90.26(8)	O(5)–Mo(1)–O(4)	78.08(7)
O(2)–Mo(1)–Cl(1)	94.61(6)	O(5)–Mo(1)–Cl(1)	82.04(5)
O(3)–Mo(1)–O(1)	101.22(9)	Mo(1) ⁱ –O(1)–Mo(1)	175.02(15)

[a] Transformação simétrica para gerar os átomos equivalentes: $1-x, y, 1.5-z$.

Os comprimentos de ligação (d) Mo=O e Mo–Cl (Tabela 2.2) são típicos de complexos de oxomolibdénio, como revelado por sistemáticas pesquisas na CSD [$d_{\text{Mo=O}} = 1.60\text{--}2.51$ Å (1246 entradas, média de *ca.* 1.71 Å); $d_{\text{Mo–Cl}} = 2.17\text{--}2.74$ Å (67 entradas, média de *ca.* 2.37 Å)]. Curiosamente, as ligações Mo–O com DMF são mais pequenas que as conhecidas para os complexos de díoxomolibdénio com estes ligandos (2.31–2.70 Å)^{17, 52–54}. Esta diferença pode ser explicada pelo facto dos estudos cristalográficos deste trabalho terem sido realizados a baixa temperatura (–173 °C), enquanto que os dados das referências citadas foram obtidos à temperatura ambiente.

Os complexos individuais [{MoO₂Cl(DMF)₂}₂(μ-O)] organizam-se no estado sólido com a auto-montagem conduzida principalmente pela necessidade em preencher efectivamente o espaço, ao mesmo tempo que sofrem interacções fracas C–H⋯(O,Cl) (não visíveis). Camadas onduladas localizadas no plano *ac* da célula unitária e compostas por complexos binucleares empacotam de uma maneira paralela ao longo da direcção do eixo *b*, como se mostra na Figura 2.5, para originar a estrutura do cristal **6**.

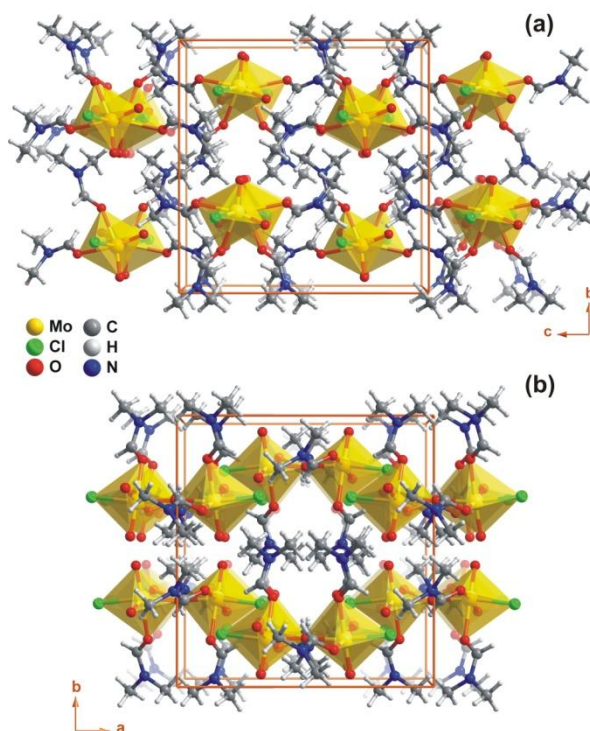


Figura 2.5. Empacotamento cristalino visto em perspectiva ao longo das direcções cristalográficas (a) [100] e (b) [001], na estrutura de $[\{\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (6). Os centros metálicos Mo^{VI} estão representados como octaedros $\{\text{MoClO}_5\}$ distorcidos.

2.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas

2.3.2.1. Epoxidação do cicloocteno: considerações gerais

Os complexos **1-5** são catalisadores bastante activos para a epoxidação do *cis*-cicloocteno (8Cy) a 55°C, usando tBHPdec como oxidante e sem co-solvente (para além do decano presente na solução do oxidante), tendo originado 1,2-epoxíciclooctano como único produto da reacção (Tabela 2.3).

Tabela 2.3. Epoxidação do Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ na presença dos complexos de molibdénio, a 55 °C.

Complexo	TOF ^[a] ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Conversão= Rendimento, às 6 h/ 24h	
		(%) ^[b]	
		1º ensaio	2º ensaio
1	565	98/99	90/99
2	561	99/100	90/99
3	577	99 /100	91/100
4	574	98/99	83/97
5	575	99/100	91/100
6	102	94/100	89/99
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$	573	99/100	89/100
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$	571	99/100	91/100
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$	576	100/100	91/100

[a] Calculado com base na conversão para 10 min de reacção.

[b] Os valores da conversão do Cy e rendimento em CyO para cada tempo reaccional são iguais (selectividade para CyO foi sempre 100%)

No entanto, é importante referir que os valores de TOF iniciais podem estar subestimados pelas seguintes razões:

(i) a temperatura da mistura reaccional só atinge os 55 °C após 7 min, quando o aquecimento é realizado recorrendo a um banho de óleo (ver secção 5.3.2.5);

(ii) nos cálculos de TOF considera-se que a quantidade total de complexo adicionado contribui para os resultados catalíticos, quando, por vezes, só as partículas dissolvidas são activas.

Na ausência de catalisador a velocidade da reacção foi desprezável. As curvas cinéticas para os complexos **1-5** são quase coincidentes (Figuras 2.6 e 2.7). Os valores de TOF calculados aos 10 min variaram entre 561 e 577 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Tabela 2.3). As

semelhanças dos resultados catalíticos sugerem que as espécies activas e o mecanismo de reacção são similares para os complexos **1-5**.

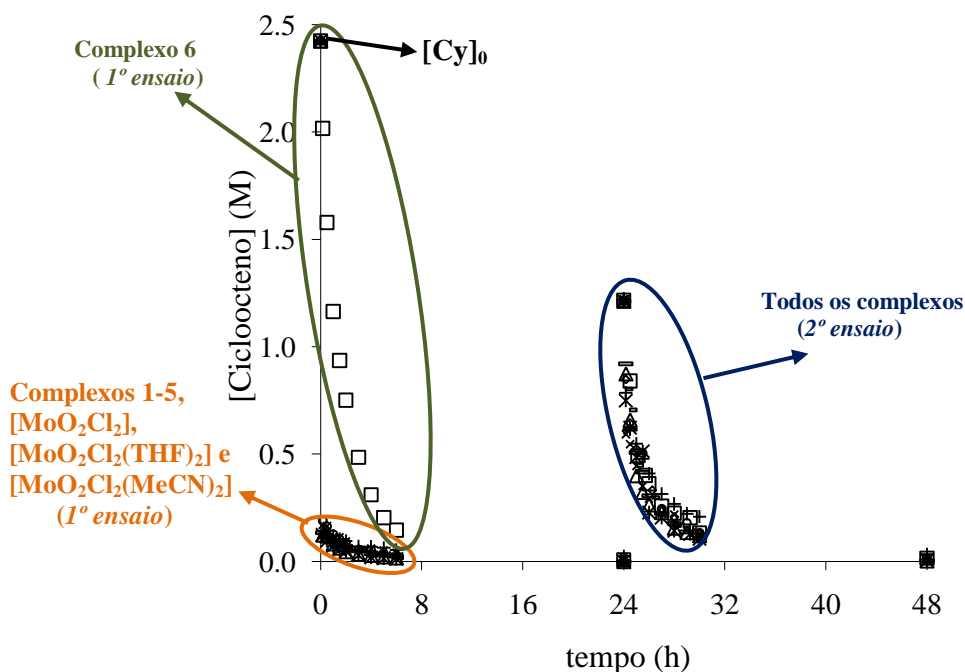


Figura 2.6. Concentração do Cy em função do tempo reaccional, para **1** (×), **2** (○), **3** (Δ), **4** (+), **5** (—), **6** (□), [MoO₂Cl₂] (*), [MoO₂Cl₂(THF)₂] (◇) e [MoO₂Cl₂(MeCN)₂] (-), em dois ciclos consecutivos. Condições reaccionais: *t*BHP_{dec}, 55 °C, sem co-solvente.

Os pressupostos mecanísticos publicados na literatura para os complexos do tipo [MoO₂Cl₂L_n] referem, de um modo geral, um primeiro passo de activação do oxidante com formação de espécies alquilperóxidos através da coordenação do oxidante ao centro metálico como um sétimo ligando envolvendo a protonação de um ligando oxo pelo átomo de hidrogénio terminal do oxidante. A transferência do oxigénio para a olefina dá-se por aproximação desta ao complexo alquilperóxido (sem coordenação da olefina ao metal) e com consequente formação do epóxido e do álcool (secção 1.6) ⁵⁵⁻⁵⁸.

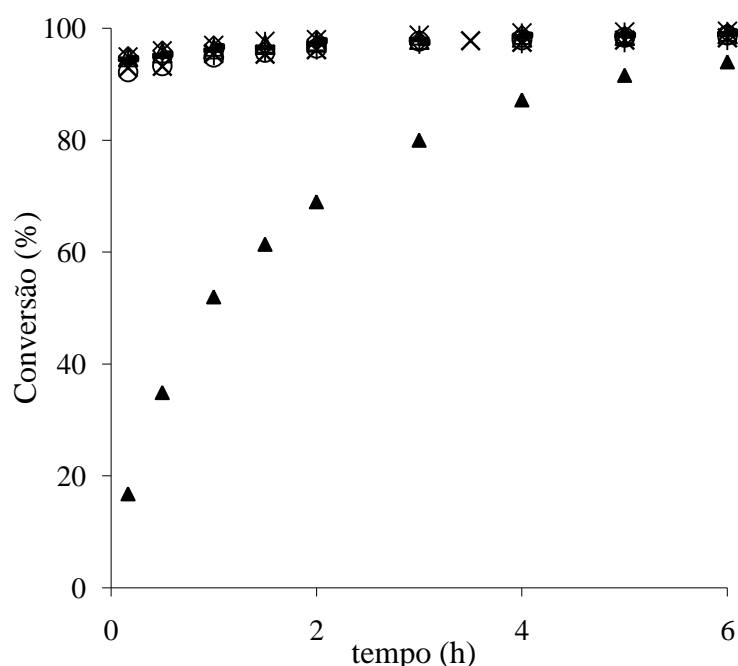


Figura 2.7. Conversão do Cy em função do tempo reaccional para **1** (x), **2** (o), **3** (Δ), **4** (+), **5** (—), **6** (▲), $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (*), $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ (◇) e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$ (-). Condições reaccionais: $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, 55 °C, sem co-solvente.

Para os compostos **1-5**, inicialmente, a conversão do Cy aumentou abruptamente atingindo pelo menos 92% aos 10 min de reacção, seguida de um aumento ligeiro até atingir 98-99% às 6 h. A diminuição drástica da velocidade da reacção é típica de muitos complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n]$, usados como catalisadores na mesma reacção, em condições similares^{10, 59, 60}. Uma possível explicação para estes resultados pode estar relacionada com a acumulação de $t\text{BuOH}$ (resultante da decomposição de $t\text{BHP}$) durante a reacção de epoxidação, uma vez que as moléculas de álcool podem actuar como *O*-ligandos e/ou associar-se ao complexo por pontes de hidrogénio, afectando interacções do oxidante e/ou da olefina com o complexo^{58, 59}. Cálculos DFT sugeriram que a reacção entre o complexo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{L}]$ (L=dimetil-DAB) e MeOOH (modelo do $t\text{BHP}$) tem uma energia de activação próxima da reacção do complexo com MeOH (modelo do $t\text{BuOH}$) pelo que se espera que exista uma forte competição entre os dois substratos, contribuindo para o envenenamento progressivo do catalisador⁵⁸.

2.3.2.2. Epoxidação do cicloocteno: efeito do solvente, oxidante e da temperatura

A influência do solvente na epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) na presença do complexo **5** foi investigada a 55 °C (Tabela 2.4, Figura 2.8). Dependendo se o solvente era etanol, MeCN ou DCE, a actividade catalítica variou consideravelmente sem afectar a selectividade para o epóxido, que foi sempre 100%. Embora o complexo fosse mais solúvel em MeCN ou etanol (soluções não saturadas) do que em DCE (solução saturada), a reacção foi mais rápida no último caso, originando mais de 99% de conversão aos 10 min. O efeito negativo de MeCN e, especialmente, do etanol na actividade inicial pode dever-se, em parte, às propriedades coordenantes destas moléculas de solvente, conforme descrito acima para o *t*BuOH.

Tabela 2.4. Epoxidação de olefinas com *t*BHP_{dec} na presença do complexo **5**, a 55 °C.

Olefina	Solvente	TOF ^[a] (mol mol ⁻¹ Mo ⁻¹ h ⁻¹)	Conv. ^[b] (%)	Select. ^[b] (%)
<i>cis</i> -cicloocteno	-	575	99/100	100/100
<i>cis</i> -cicloocteno ^[c]	-	88	75/93	100/100
<i>cis</i> -cicloocteno	etanol	91	86/99	100/100
<i>cis</i> -cicloocteno	MeCN	516	89/91	100/100
<i>cis</i> -cicloocteno	DCE	605	100/100	100/100
(<i>R</i>)-(+)-limoneno	DCE	205	92/98	90/73 ^[d]
α -(+)-pineno	DCE	52	21/28	<1 ^[e]
2-norborneno	DCE	321	96/100	92/81 ^[f]

[a] Calculado com base na conversão aos 10 min de reacção. [b] Conversão da olefina e selectividade para o(s) respectivo(s) epóxido(s) às 6 h/ 24 h de reacção. [c] Reacção catalítica na presença de *t*BHP_{aq} como oxidante. [d] Soma das selectividades para 1,2-epoxi-p-ment-8-eno e 1,2-8,9-diepoxi-p-mentano. Às 24 h, a razão molar epóxido/diepóxido = 0.7. [e] Selectividade para o aldeído canfolénico era 61%/51%. Foram formados o epóxido do aldeído canfolénico e pequenas quantidades de outros produtos não identificados. [f] Formaram-se pequenas quantidades de dihidroxibiciclo[2.2.1]-heptano e de outros produtos não identificados.

Quando se diminuiu a temperatura da reacção do Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ com **5** para 30 °C, o TOF inicial decresceu de 575 para 496 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$, sem afectar a selectividade para o epóxido. No entanto, após 1 h de reacção obteve-se sensivelmente a mesma conversão (cerca de 94-97%, Figura 2.8). Trata-se de um resultado superior ao obtido com complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$, em que L é um ligando derivado de DAB, (cerca de 30% de conversão às 4 h a 35 °C) ²⁸. A possibilidade de obter o produto epóxido com elevado rendimento, em relativamente pouco tempo de reacção e sensivelmente à temperatura ambiente, é bastante atractiva no que respeita à redução dos custos de energia do processo.

O uso de $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ em vez de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ originou uma mistura bifásica líquida até às 6 h e uma solução trifásica aquosa-orgânica-sólida às 24 h e a velocidade de reacção foi significativamente menor no primeiro caso (TOF de 575 para 88 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$, a 55 °C, para $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ e $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, respectivamente: Figura 2.8, Tabela 2.4).

Vários factores podem ter contribuído para este decréscimo da velocidade de reacção:

- i) limitações à transferência de massa nos sistemas bifásico/trifásico,
- ii) propriedades coordenantes das moléculas de água (actuando como inibidor), e/ou
- iii) instabilidade do complexo nas condições reaccionais (p. ex. hidrólise do ligando Cl^-).

O efeito negativo da água é comum nos sistemas catalíticos com complexos oxomolibdénio. Para um sistema catalítico análogo, $([\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})]/t\text{BHP}_{\text{aq}}/55^\circ\text{C})$, observou-se um decréscimo acentuado na conversão relativamente ao obtido com a solução orgânica do oxidante (10%/78% conversão para os sistemas aquoso e orgânico, respectivamente). Para este complexo verificou-se a decomposição do catalisador devido à hidrólise dos ligandos axiais Cl^- , com consequente formação dos complexos híbridos $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ ou $\{[\text{MoO}_3(\text{bipy})][\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})]\}_n$, consoante o oxidante era orgânico ou aquoso, respectivamente (itens b e c assinalados anteriormente como factores possíveis para a menor actividade com água) ⁶¹.

No entanto, é de notar que, para o complexo **5**, o rendimento em epóxido às 6 h era de 75%, tendo aumentado para 93% às 24 h, o que sugere que se ocorreu a decomposição do catalisador, esta não foi completa antes de 24 h ou então que se formaram espécies menos activas.

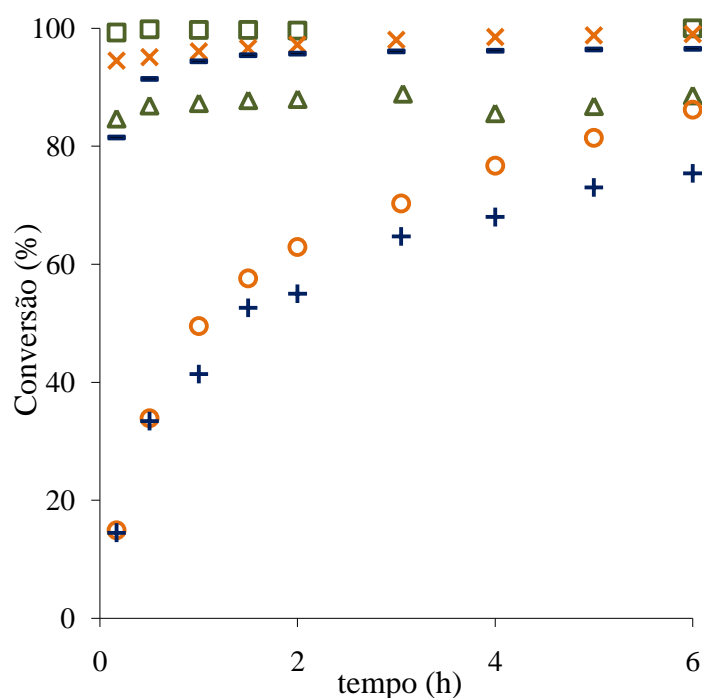


Figura 2.8. Curvas cinéticas da epoxidação do Cy, na presença do complexo **5**: sem co-solvente, $t\text{BHP}_{\text{dec}}/55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (x), $t\text{BHP}_{\text{dec}}/30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-), ou $t\text{BHP}_{\text{aq}}/55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (+); $t\text{BHP}_{\text{dec}}/55\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando, como co-solvente, DCE (□), etanol (○) ou MeCN (△).

É importante referir que, de acordo com um estudo recente de Poli *et al.* (cálculos DFT), a presença de água pode ter um efeito positivo no desempenho catalítico de complexos como $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ (resultado da dissociação de $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$ em meio aquoso), na epoxidação de olefinas com $t\text{BHP}$ ⁵⁶. Segundo esses autores, a presença de moléculas de água permite diminuir a energia de activação associada ao primeiro passo da reacção, a activação do oxidante, através do estabelecimento de ligações de hidrogénio (sem coordenação da molécula de água) e consequente diminuição da distorção angular durante um passo de transferência intramolecular de um protão ⁵⁶. No entanto, este complexo $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$ foi activo na presença de $t\text{BHP}_{\text{aq}}$, mas com menor actividade que a observada com a solução orgânica do oxidante ($t\text{BHP}_{\text{dec}}$) ⁶², à semelhança do observado para o complexo **5**. Assim, a diminuição da actividade observada para o complexo **5** pode dever-se ao excesso de água e a consequentes efeitos negativos já enumerados (a e c) que suplantem possíveis vantagens mecanísticas.

2.3.2.3. Epoxidação de outras olefinas

De modo a averiguar a versatilidade destes complexos tão activos, estendeu-se a sua aplicação à epoxidação de olefinas abundantes na natureza e, consequentemente, baratas, como o (*R*)-(+)-limoneno (presente na casca de citrinos) e o α -pineno (componente da terpentina e pode ser extraído da resina dos pinheiros) e também o 8,9,10-trinorborn-2-eno(ou 2-norborneno). Estas reacções foram investigadas com *t*BHP_{dec} e na presença do complexo **5**, usando DCE como co-solvente, a 55 °C (Tabela 2.4). A reacção do limoneno originou 1,2-epoxi-p-ment-8-eno e 1,2-8,9-diepoxi-p-mentano como produtos principais e os respectivos dióis como subprodutos. Às 24 h o rendimento em epóxidos foi 73% e o dos dióis de 26%; foram também detectadas pequenas quantidades de outros produtos não identificados. A reacção do α -pineno foi relativamente lenta, tendo-se formado o aldeído canfolénico com 51% de selectividade para 28% de conversão. Detectou-se uma quantidade de óxido de α -pineno residual (<1% de rendimento), possivelmente porque este sofre isomerização (catalisada por ácidos de Lewis) para originar o aldeído canfolénico (13% de rendimento às 6 h) [28,29]. Conforme referido na secção 1.2, o aldeído canfolénico é um produto de valor acrescentado, usado na indústria de fragrâncias para a síntese de santalol, principal componente do óleo de madeira de sândalo^{63, 64}.

O 2-norborneno reagiu com *t*BHP_{dec} na ausência de catalisador, formando-se 2,3-epoxinorbornano como único produto, com 27%/63% de rendimento às 6 h/24 h. Na presença de **5**, a reacção do norborneno foi bastante mais rápida que a observada na ausência de catalisador (53% de conversão de norborneno aos 10 min, enquanto que sem catalisador a este tempo reaccional não se tinha ainda iniciado a reacção) e a selectividade para o epóxido foi 96% a 62% de conversão, diminuindo para 81% a 100% de conversão devido à formação do respectivo diol, possivelmente por hidrólise do epóxido (a solução de *t*BHP_{dec} adquirida pode conter até 4 % (m/m) de água).

2.3.2.4. Reciclagem dos catalisadores

Investigou-se a estabilidade do catalisador para os complexos **1-5** realizando dois ciclos de 24 h consecutivos de epoxidação do Cy com *t*BHP_{dec}, a 55 °C, sem co-solvente. Após o primeiro ciclo (em que se obteve 100% de rendimento em epóxido) adicionou-se

novamente olefina e oxidante em quantidades iguais às usadas para o primeiro ciclo. As curvas cinéticas dos segundos ciclos para os cinco catalisadores são todas praticamente coincidentes, à semelhança do observado para os primeiros ciclos (Figura 2.7) e a selectividade para o epóxido foi sempre 100%.

Embora a velocidade inicial de reacção tenha diminuído do primeiro para o segundo ciclo, o rendimento de epóxido às 24 h foi praticamente o mesmo para ambos os ciclos (>97%). Para efeitos de comparação, realizaram-se dois ciclos consecutivos de 24 h de epoxidação de Cy na presença de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$, a 55 °C, em condições similares às usadas para os complexos **1-5**. Os desempenhos catalíticos foram muito similares aos observados para os complexos **1-5**: TOF entre 561 e 577 $\text{mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{h}^{-1}$ para o primeiro ciclo e as curvas cinéticas praticamente coincidentes para os dois ciclos (Figura 2.7, Tabela 2.3). Isto sugere que os ligandos L (monodentados e lábeis) dos complexos **1-5** não têm uma influência significativa na epoxidação catalítica da olefina. Por outro lado, a comparação dos resultados para qualquer um dos compostos abordados neste capítulo com os da literatura para o complexo análogo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MeCN})_2]$ que se decompôs completamente no primeiro ciclo (após aproximadamente 2 h e com uma conversão máxima de 65%), sugere que a natureza do ligando X tem uma influência determinante no desempenho catalítico deste tipo de complexos ²¹.

Durante as pesagens, o pó inicialmente amarelo de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ tornava-se rapidamente azul, possivelmente devido à formação de espécies de molibdénio(V). No entanto, a cor amarela era restituída na presença de *t*BHP. O mesmo se verificou para os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ (azul escuro após a exposição ao ar) e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$ (azul claro após a exposição ao ar) que, como referido na parte experimental, são instáveis ao ar e à humidade e tiveram que ser preparados no próprio dia da utilização.

A instabilidade destes três complexos já foi constatada noutros estudos ^{65, 66}. Estas observações não se aplicam aos complexos **1-5**, que eram aparentemente mais estáveis ao ar atmosférico que o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ durante o manuseamento. De facto, quando o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ após exposição ao ar durante 6 dias foi testado num ciclo catalítico nas condições típicas (*t*BHP_{dec}/55 °C sem co-solvente), verificou-se perda de actividade catalítica (TOF = 129 $\text{mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{h}^{-1}$) relativamente ao desempenho do complexo preparado e utilizado no próprio dia (TOF = 576

$\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$). Para o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ exposto ao ar, a mistura reaccional era opaca e continha partículas sólidas azuis em suspensão, enquanto com o complexo preparado no dia a mistura reaccional apresentou-se amarelo claro. Quando o complexo **5** foi exposto ao ar durante 7 dias e testado nas mesmas condições reaccionais, não houve alteração quer da cor do composto, do aspecto da mistura reaccional ou da actividade catalítica. Tal confirma a maior estabilidade dos ambientes de coordenação do molibdénio resultante da coordenação dos ligandos amida.

2.3.2.5. Espécies activas que se podem formar durante a reacção catalítica

Como descrito acima, o tratamento de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ (**1**) com excesso de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ em DMF permitiu o isolamento do complexo $[\{\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**). Este foi testado em dois ciclos de 24 h consecutivos de epoxidação do Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, em condições similares às usadas para os complexos **1-5**. À semelhança do observado para os complexos **1-5**, formou-se o epóxido como único produto da reacção (a selectividade é sempre 100%). Comparando as curvas cinéticas dos primeiros ciclos, verifica-se que a reacção é mais lenta para **6** ($\text{TOF} = 102 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$) que para **1-5** ($\text{TOF} = 561\text{-}577 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$). No entanto, as curvas cinéticas dos segundos ciclos são quase coincidentes para os complexos **1-6** e similares ao perfil cinético do complexo **6** no primeiro ciclo (Figura 2.6). Possivelmente, no primeiro ciclo os complexos **1-5** originaram complexos do tipo **6**, levando à formação de espécies activas semelhantes.

As misturas reaccionais para os complexos **1-6**, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$, sem co-solvente, não eram homogéneas. Após 24 h da reacção de epoxidação do Cy, a 55 °C, foi possível separar um sólido por centrifugação para cada sistema catalítico, o qual foi lavado com *n*-hexano, seco à temperatura ambiente (rendimento mássico de sólido recuperado foi ca. 10% (m/m) relativamente à massa inicial de complexo) e caracterizado por espectroscopia FT-IR (Figura 2.9).

Os espectros dos sólidos recuperados (representados para os casos de **1**, **2**, **5** e **6**) são similares na região $400\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$, apresentando bandas de absorvância com intensidades relativas média-forte a $555\text{--}570$, $685\text{--}700$, $778\text{--}798$, $882\text{--}902$ e $950\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$, o que se assemelha às seis bandas (que não do ligando) exibidas pelo complexo **6** a 567 , 681 , 769 ,

904 e 950 cm^{-1} . Por outro lado, para os sólidos recuperados (**1'**-**6'**), as bandas dos ligandos amida na região 1000–1700 cm^{-1} ou estavam ausentes ou reduzidas a uma intensidade muito fraca (comparada com os complexos de partida **1-6**). Uma vez que o complexo **6** resulta da reacção do complexo **1** com excesso de *t*BHP e que a actividade de **1** no 2º ciclo foi similar à do primeiro ciclo de **6**, seria de esperar que o espectro FT-IR do complexo **1'** fosse similar ao de **6**, cujo espectro apresenta as bandas do ligando dimetilformamida bem definidas (entre 1100-1652 cm^{-1}) e uma banda a 766 cm^{-1} atribuída à ponte μ -oxo. No entanto, o espectro FT-IR de **1'** apresenta mais semelhanças com o de **6'** (e os dos restantes complexos **1'-5'**) do que propriamente com o espectro do complexo **6**. Estes resultados sugerem que o complexo **6** pode ser um intermediário da reacção do complexo **1** para dar **6'**.

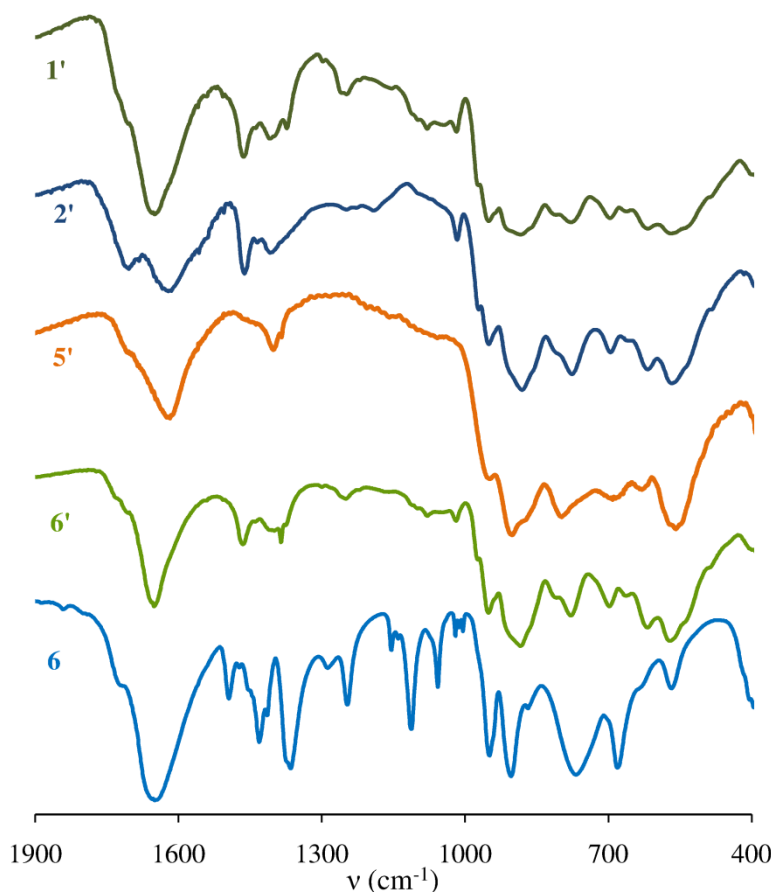


Figura 2.9- Espectros de FT-IR do complexo **6** e dos compostos sólidos recuperados (transmitância vs número de onda) após 24 h de reacção de epoxidação do Cy com *t*BHP_{dec}, na presença do complexo **n**, em que **n'**= composto recuperado depois da reacção catalítica na presença do complexo **n**, **n** ∈ {**1,2,5,6**}.

Os espectros FT-IR dos compostos formados a partir do precursor $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ ou de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MeCN})_2]$ (não apresentados) durante a reacção catalítica apresentam algumas semelhanças aos de **1'-6'**, o que concorda com as semelhanças dos desempenho catalítico observadas por comparação das curvas cinéticas (Figura 2.9).

A perda parcial de ligando amida do complexo **1** foi confirmada por análise elementar do sólido recuperado: a quantidade de C diminuiu de 8.0 para 2.7% (m/m), a de N diminuiu de 20.5 para 8.9% (m/m) e a de H diminuiu de 4.3 para 2.5% (m/m). Para o complexo **5**, a análise por GC-MS da mistura reaccional após 24 h revelou a presença do ligando N,N-difenilformamida livre, indicando que ocorreu a dissociação deste.

A maior actividade catalítica (a 55 °C) de **1** no primeiro ciclo quando comparada com a do complexo **6** (recuperado da reacção de **1** com *t*BHP, usando DMF como solvente), contrasta com os resultados da literatura (reacção catalítica a 25 °C) para o complexo **1** e para o composto recuperado da reacção de **1** com *t*BHP, mas usando DCE como solvente³⁵. Nesse trabalho a actividade catalítica foi semelhante para o complexo **1** e para o composto recuperado a 25 °C, usando quantidades equimolares de oxidante e olefina. Estas discrepâncias podem dever-se a diferenças nas condições da reacção do complexo **1** com *t*BHP nos dois trabalhos (ex. diferenças de polaridade do meio; a estabilidade do complexo depende da eficiência da secagem dos solventes).

Após o primeiro *batch* de 24 h no caso do complexo **5**, separou-se o sólido e o líquido (**5-L**) por centrifugação e decantação. Após a lavagem do sólido com *n*-hexano e secagem à temperatura ambiente, obteve-se um pó branco (**5-S**) que foi testado num segundo *batch*. Para tal, adicionou-se, ao catalisador, oxidante e olefina em quantidades iguais às usadas no primeiro *batch*. A reacção do Cy com *t*BHP_{dec}, a 55 °C, na presença de **5-S** deu 55%/95% de conversão a 30 min/6 h, indicando que este sólido é composto por espécies activas (que se dissolvem até obter uma solução saturada). A reacção foi inicialmente mais lenta que a observada para **5** no primeiro ciclo (95%/99% conversão a 30 min/6 h), mas comparável com a observada para o segundo ciclo de **5** sem separação do sólido (58/91% após 1 h/6 h) (Figura 2.10).

No sentido de averiguar se as espécies de molibdénio dissolvidas no líquido **5-L** eram activas, filtrou-se o líquido **5-L** (usando uma membrana PVDF w/GMF Whatman de 0.2 μm) de forma a separar eventuais partículas sólidas que não tivessem sido removidas por centrifugação. Seguidamente, foram adicionadas novas cargas de oxidante e olefina em

quantidades semelhantes às usadas no primeiro *batch* a esta solução (**5-L** recuperado). Monitorizou-se a reacção catalítica por mais 6 h, a 55 °C, tempo durante o qual a mistura reaccional era homogénea. Para esta experiência obteve-se 51%/85% conversão a 1 h/6 h de reacção, o que é comparável com o observado para o segundo *batch* de **5** realizado sem separação do sólido (58%/91% às 1 h/6 h, Figura 2.10). Estes resultados são surpreendentemente bons uma vez que (a) a adição de reagentes poderia causar efeitos negativos na cinética devido à diluição e (b) a solução **5-L** contém *t*BuOH, o que poderia afectar negativamente a velocidade da reacção. Por outro lado, os resultados são bastante interessantes na medida em que sugerem que é possível produzir a mesma quantidade de olefina no mesmo tempo e utilizando menor quantidade de complexo (menos que 1 (mol) % relativamente à olefina).

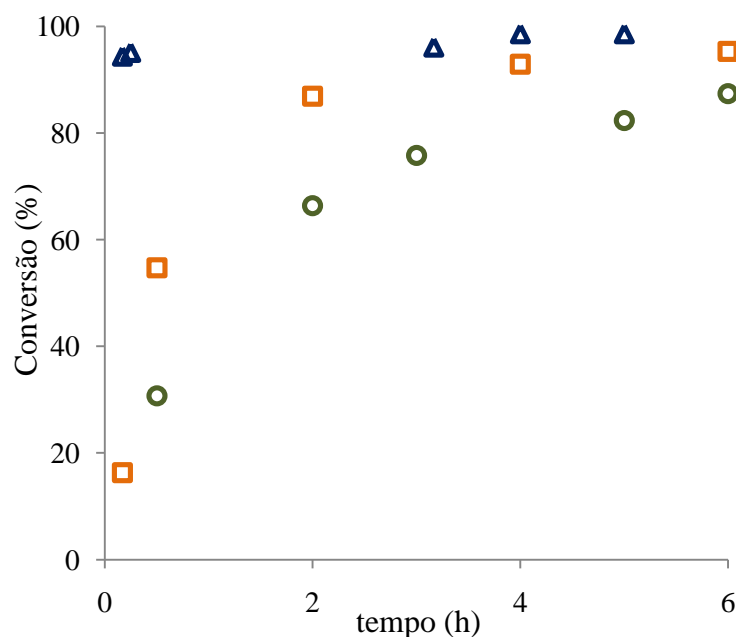


Figura 2.10- Reacção do Cy com *t*BHP_{dec}, a 55 °C, na presença do complexo **5** (Δ) ou **5-S** (□) e para **5-L** com novas cargas de oxidante e olefina (○)

Baseado nos resultados discutidos acima, é possível que:

- (i) a natureza das espécies activas formadas nas condições reaccionais seja semelhante para todos os complexos estudados neste capítulo;

- (ii) durante as primeiras 24 h de reacção se formem espécies activas contendo $[(\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]^{2+}$;
- (iii) a reacção catalítica ocorra essencialmente em fase homogénea;
- (iv) a fracção sólida recuperada depois da reacção catalítica contenha espécies formadas por dissociação do ligando L.

2.3.3. Estudos cinéticos UV/Vis da reacção dos complexos com *t*BHP

A reacção dos complexos **1-5** com *t*BHP_{dec}, usando MeCN como solvente (para dissolver completamente o complexo), a 20–50 °C, foi seguida por espectroscopia UV/Vis. Para a solução do complexo sem *t*BHP_{dec} não se observaram diferenças nos espectros com o tempo reaccional sugerindo que os complexos **1-5** eram estáveis neste solvente. A reacção iniciou-se com a adição do *t*BHP (*ox*) à solução do complexo (C). A título de exemplo, apresenta-se o espectro para a reacção do complexo **1** ($[C]_0 = 4 \times 10^{-4}$ M) com *t*BHP ($[ox]_0 = 0.03$ M) a 25 °C na Figura 2.11.

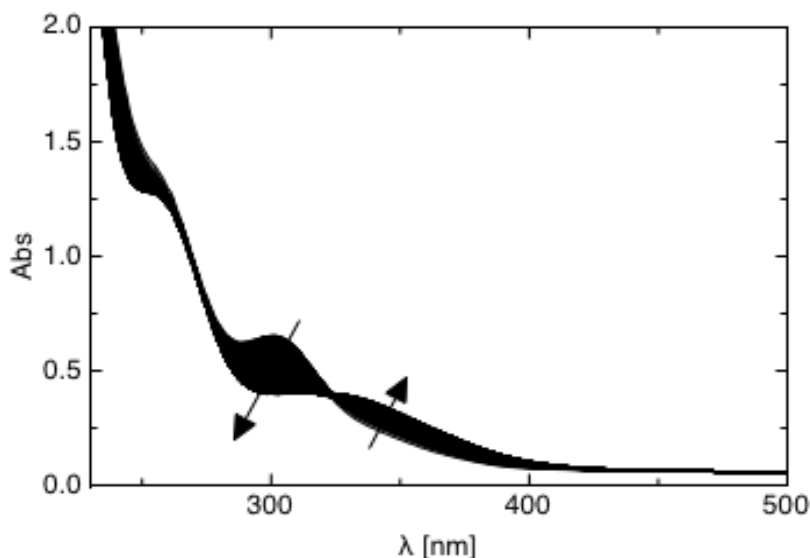


Figura 2.11. Variação da absorvância com o tempo (230 análises em intervalos de 1 min) para a reacção do complexo **1** (C) com *t*BHP (*ox*), a 25 °C. Condições reaccionais: $[C]_0 = 4.0 \times 10^{-4}$ M, $[ox]_0 = 3.0 \times 10^{-2}$ M, solvente=MeCN.

Ao longo de 4 h de reacção, a absorvância a $\lambda = 300$ nm decresceu com o tempo e a absorvância para λ entre 323 e 400 nm aumentou devido à formação de novas espécies, gerando um ponto isosbético a 323 nm. Na Figura 2.12-a está representada a variação de absorvância (A) a $\lambda = 300$ nm com o tempo de reacção (t) do complexo **3** com *t*BHP, a 25 °C: as curvas de A em função de t para os restantes complexos tinham perfis semelhantes.

O modelo cinético foi escrito para a reacção reversível do complexo (C) com *t*BHP (ox) para dar o produto Cox (equação 1), que se processa em fase homogénea, num reactor descontínuo, assumindo-se que o volume da mistura e a temperatura reaccional eram constantes ao longo do tempo. Assim, o balanço molar ao reactor para o complexo C resulta na equação diferencial (2).



$$\frac{dC}{dt} = -k [C][ox] + k'[Cox] \quad (2)$$

Uma vez que o *t*BHP foi adicionado em largo excesso relativamente ao complexo C , as reacções dos complexos com *t*BHP seguem uma cinética global de pseudo-1ª ordem em relação ao complexo. Então a equação (2) dá origem a:

$$[C]_t = ([C]_0 - [C]_{eq}) \exp(-k_{obs}t) + [C]_{eq} \quad (3)$$

com $k_{obs} = \frac{k}{K} (1 + K [ox]_0)$, em que K é a constante de equilíbrio e k_{obs} é a constante de velocidade para a reacção de pseudo-1ª ordem.

Considerando a absorvância directamente proporcional à concentração molar do complexo (Lei de Beer-Lambert), as curvas de A em função de t para cada complexo (a, Figura 2.12) podem ser descritas através da equação (4)

$$A_t = (A_0 - A_{eq}) \exp(-k_{obs}t) + A_{eq} \quad (4)$$

em que A_t , A_0 and A_{eq} são os valores de absorvância para o instante t, para o instante inicial e no equilíbrio, respectivamente.

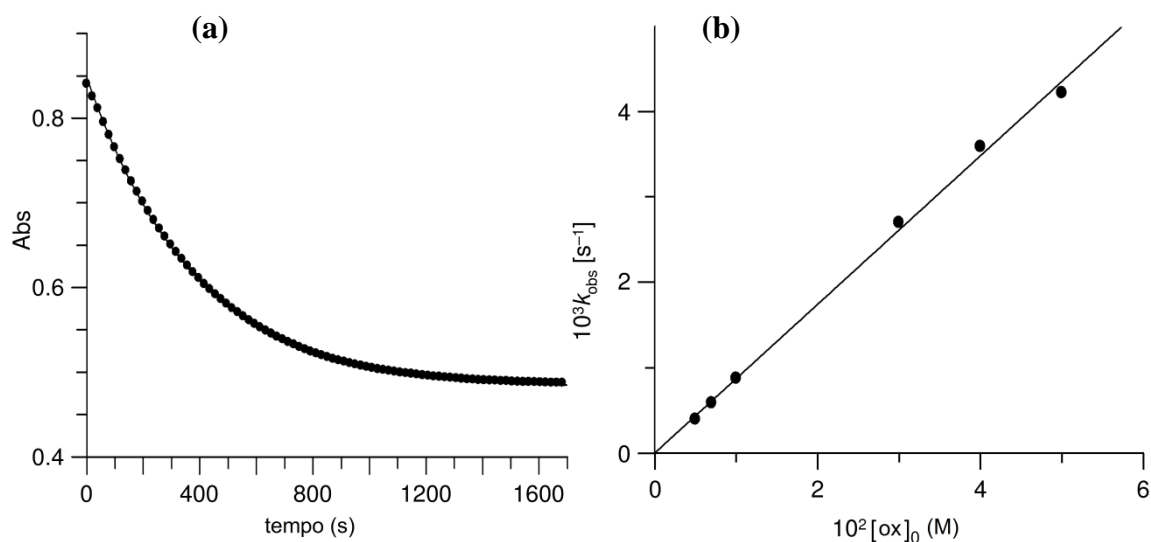


Figura 2.12. a - Variação da absorvância com o tempo a $\lambda = 300 \text{ nm}$ para a reacção do complexo **3** com *t*BHP, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$: ajuste do modelo cinético (linha) aos valores experimentais (\bullet). Condições reaccionais: $[\text{C}]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{ox}]_0 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$. **b** - Variação das constantes de velocidade, k_{obs} , com a concentração inicial de *t*BHP ($[\text{ox}]_0$). Condições reaccionais: $[\text{C}]_0 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores das constantes k_{obs} (obtidos por ajuste da equação (4) aos dados experimentais) encontram-se no Anexo IV. Para determinada temperatura reaccional e valor de $[\text{ox}]_0$ as constantes de velocidade k_{obs} são semelhantes para os complexos **1-5**.

Para cada complexo (e para determinada temperatura) fizeram-se experiências variando $[\text{ox}]_0$, o que permitiu calcular os valores das constantes de velocidade k por ajuste linear (equação 5) aos valores experimentais: exemplificado na Figura 2.12 (b) para **2**, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em que o declive é igual a k da reacção de 2^a ordem entre o complexo e *t*BHP.

$$k_{\text{obs}} = k[\text{ox}]_0 + \frac{k}{K} \quad (5)$$

Os valores das constantes de velocidade k aumentam significativamente com a temperatura (Tabela 2.5). À semelhança do que se observou para os valores de k_{obs} , as constantes de velocidade k são semelhantes para os complexos **1-5**, a determinada temperatura reaccional.

Tabela 2.5. Constantes de velocidade, k ($10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), para a reacção dos complexos **1-5** com *t*BHP, a diferentes temperaturas (T).

T (°C)	$10^2 k \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$				
	1	2	3	4	5
20	5.0 ± 0.2	4.87 ± 0.07	3.1 ± 0.1	4.2 ± 0.2	5.0 ± 0.2
25	7.1 ± 0.4	8.7 ± 0.2	5.6 ± 0.4	7.3 ± 0.3	7.7 ± 0.3
35	19.7 ± 0.8	25 ± 1	18 ± 1	18.7 ± 0.4	21 ± 1
40	32 ± 2	34 ± 2	28 ± 2	28 ± 1	36 ± 1
50	70 ± 3	67 ± 4	51 ± 1	58 ± 3	65 ± 2

Seguindo a equação Eyring (para um sistema ideal), a variação de $\ln(kh/k_B T)$ com $1/T$ (h é a constante de Planck; k_B a constante de Boltzmann) foi representada graficamente por uma recta com declive $-\Delta H^\ddagger/R$ e intersecção $\Delta S^\ddagger/R$ (Figura 2.13). Os parâmetros de activação estão registados na Tabela 2.6.

Os valores de ΔH^\ddagger obtidos são similares para os complexos **1-5**, o que concorda com o facto de as respectivas curvas cinéticas da epoxidação do Cy com *t*BHP serem muito semelhantes entre si e suporta a hipótese (referida anteriormente) de as espécies activas formadas serem semelhantes para os cinco complexos. É de referir que os valores dos parâmetros de activação dos complexos **1-5** são da mesma ordem de grandeza dos publicados anteriormente para complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$, onde L é um ligando bidentado⁵⁹.

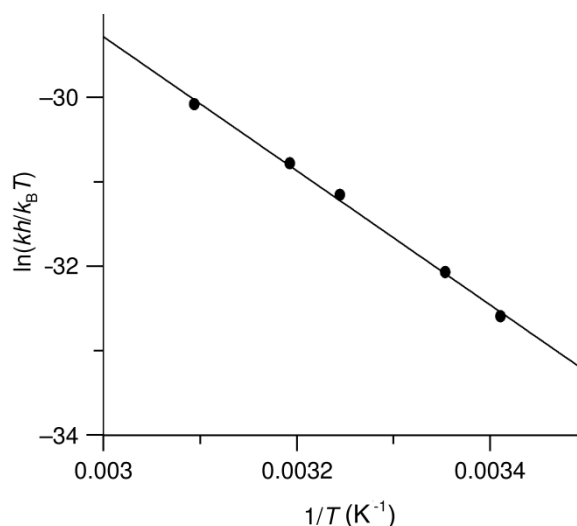


Figura 2.13. Relação entre a constante de velocidade k e a temperatura reaccional (T) através da equação de Eyring para o complexo **4**.

Os valores negativos de ΔS^\ddagger sugerem um mecanismo associativo envolvendo a formação de uma espécie intermediária entre o *t*BHP e o centro metálico, o que concorda com o observado para compostos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$ em que $\text{X} \in \{\text{Cl}, \text{Br} \text{ ou } \text{Me}\}$ e L são ligandos derivados de bipy, bipym ou DAB^{10, 58, 60}.

Tabela 2.6. Valores dos parâmetros de activação obtidos para os complexos **1-5**.

Complexo	$\Delta H^\ddagger \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S^\ddagger \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ (1)	68 ± 2	-38 ± 7
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2]$ (2)	67 ± 4	-42 ± 14
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMPA})_2]$ (3)	73 ± 6	-23 ± 18
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DEF})_2]$ (4)	66 ± 2	-45 ± 7
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DPF})_2]$ (5)	67 ± 3	-40 ± 11

É também possível que a solvatação do complexo e espécies intermediárias originem um aumento da ordem no ambiente envolvente. Como referido acima, cálculos DFT revelaram o efeito positivo de moléculas de água (ou moléculas que permitam estabelecer

ligações de hidrogénio, como *t*BHP ou *t*BuOH), ao diminuírem energias de activação associadas a processos de isomerização de espécies intermediárias em reacções de epoxidação na presença de $[\text{CpMoO}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ^{56, 67}.

Possivelmente, a espécie activa principalmente responsável pelas elevadas velocidades iniciais de epoxidação no primeiro ciclo é o produto primário da reacção do complexo de partida com *t*BHP. Uma hipótese para o desempenho catalítico observado para tempos mais longos no primeiro ciclo e para os ciclos seguintes é que este produto primário pode sofrer reacções consecutivas de dimer/oligomerização, formando-se pontes oxo entre os centros metálicos. É possível que a reacção do complexo de partida com *t*BHP seja o passo elementar limitante da velocidade.

2.4. Conclusões

Os complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ROCNR}')_2]$ exibiram elevadas actividades catalíticas para a epoxidação do *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{dec}, em condições reaccionais moderadas e na ausência de co-solvente, formando-se o epóxido quantitativamente em poucas horas. As curvas cinéticas para todos os complexos foram quase coincidentes, sugerindo que a influência da natureza do substituinte R do ligando *N,N'*-dialquilamida no desempenho catalítico observado não foi significativa. Os estudos cinéticos mostram uma relação entre as velocidades da reacção dos complexos **1-5** com *t*BHP e as velocidades de epoxidação do Cy, na medida em que, para cada uma destas reacções, não se observaram grandes diferenças de velocidade entre os complexos **1-5**.

Os desempenhos catalíticos dos complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OCNR})_2]$ foram muito superiores ao do complexo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MeCN})_2]$ investigado anteriormente [21] e assemelham-se aos dos complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ com $\text{L} \in \{\text{MeCN}, \text{THF}\}$. Os complexos **1-5** são fáceis de preparar e são aparentemente mais estáveis que $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ ou $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, em que $\text{L} \in \{\text{MeCN}, \text{THF}\}$, durante o seu manuseamento ao ar. Os resultados catalíticos (TOF entre 561 e 577 $\text{mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{h}^{-1}$) comparam-se favoravelmente com os publicados para outros complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_n]$ possuindo dois ligandos L monodentados ou um ligando L bidentado, testados na mesma reacção, em condições reaccionais similares (tipicamente TOF < 250 $\text{mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{h}^{-1}$, a 55 °C).

Para todos os complexos preparados, a actividade inicial foi elevada, mas com o tempo a velocidade da reacção de epoxidação diminui. Embora a acumulação de *t*BuOH e a diluição da mistura reaccional no segundo ensaio possa ter tido alguma influência, os estudos de caracterização dos sólidos recuperados depois da reacção mostraram que os complexos iniciais se converteram noutras espécies. Possivelmente, formaram-se espécies activas primárias entre o complexo e o *t*BHP responsáveis pela velocidade inicial muito elevada e, consecutivamente, formaram-se espécies menos activas que são semelhantes para todos os complexos investigados neste capítulo. O facto de os espectros FT-IR do complexo $[\{\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_2\}_2(\mu\text{-O})]$ (**6**), que é menos activo que **1-5**, e do respectivo sólido recuperado **6'** depois da reacção catalítica apresentarem diferenças, sugere que **6** se converteu em outras espécies, provavelmente semelhantes às formadas a partir dos complexos **1-5**. Complexos do tipo $[(\text{MoO}_2\text{ClL}_2)_2(\mu\text{-O})]$ podem ser intermediários na formação das espécies finais. É possível que ocorram reacções de oligomerização entre espécies de molibdénio levando à formação de complexos polinucleares (centros de molibdénio ligados por pontes oxo).

O sistema tem potencialidades para ser optimizado:

(ii) foi possível reduzir a quantidade de catalisador até cerca de 1% mol relativamente à olefina sem influência na actividade catalítica. Uma vez que a reacção se dá essencialmente em fase homogénea, interessa limitar em estudos posteriores a quantidade inicial de catalisador à solubilidade das espécies activas.

(ii) o uso de *t*BHP_{aq} foi eficiente na medida em que foi possível obter elevada conversão às 24 h (93%) e permitiu excluir o uso de outros solventes orgânicos (decano) do processo.

Face à elevada potencialidade de dioxocomplexos para a epoxidação de olefinas, prosseguiu-se com a exploração deste tipo de complexos para a epoxidação quiral. Optou-se por um sistema em que se abandonou o uso do ligando Cl^- com a finalidade de aumentar a estabilidade do complexo. Escolheu-se um ligando orgânico tetradentado oxazolina com centros quirais, em parte devido aos seguintes factores: (i) as oxazolinas têm sido aplicadas com sucesso como ligandos quirais de complexos de metais de transição, contribuindo para processos de epoxidação enantioselectiva; (ii) complexos de molibdénio possuindo ligandos mono e bidentados resultaram em sistema catalíticos pouco enantioselectivos.

2.5. Bibliografia

1. Tunney, J. M.; McCaster, J.; Garner, C. D., *Comprehensive Coordination Chemistry II* Elsevier, Amsterdam, **2004**; Vol. 8, 459-477.
2. Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A., Synthetic analogues and reaction systems relevant to the molybdenum and tungsten oxotransferases. *Chem.Rev.* **2004**, 104, 1175-1200.
3. Whiteoak, C. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P., Electronic effects in oxo transfer reactions catalysed by salan molybdenum(VI) cis-dioxo complexes. *Dalton Trans.* **2009**, 2337-2344.
4. Bingham, A. L.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Kumar, R.; Ratnani, R., Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of bromodioxodimethylsulfoxide (*N,N'*-dialkylthiocarbamates and *O*-alkyl dithiocarbonate)molybdenum(VI) complexes: Crystal structures of $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OSMe}_2)_2$ and $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Cl}_2\text{H}_8\text{N}_2)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Polyhedron* **2006**, 25, 3238-3244.
5. Butcher, R. J.; Penfold, B. R.; Sinn, E., Crystal-structures of cis-dibromodioxobis(triphenylphosphine oxide) molybdenum(VI), cis-dichlorodioxobis(triphenylphosphine oxide)molybdenum(VI), and cis-bis(butane-2,3-diolato)dioxomolybdenum(VI)-butane-2,3-diol (1-2) - comparison of coordination spheres and the general stereochemistry of molybdenum(VI) oxo-complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 668-675.
6. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; de Ilarduya, J. M. M., Dioxomolybdenum(VI) halides as oxotransfer catalysts. *Polyhedron* **1994**, 13, 3257-3259.
7. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; De Cian, A., Addition compounds of dichlorodioxomolybdenum(VI) with sulfoxides. Molecular structure of $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 347, 33-40.
8. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; Mahía, J.; Maestro, M. A., Addition compounds of MoO_2Br_2 from $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Molecular structure of $\text{MoO}_2\text{Br}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ and $\text{MoO}_2\text{Br}_2\{\text{CH}_2[\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}$. *Polyhedron* **2002**, 21, 1635-1642.
9. Jimtaisong, A.; Luck, R. L., Synthesis and catalytic epoxidation activity with tBHP and H_2O_2 of dioxo-, oxoperoxo-, and oxodiperoxo molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds containing monodentate or bidentate phosphine oxide ligands: Crystal structures of $\text{WCl}_2(\text{O})_2(\text{OPMePh}_2)_2$, $\text{WCl}_2(\text{O})(\text{O}_2)(\text{OPMePh}_2)_2$, $\text{MoCl}_2(\text{O})_2\text{dppmO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{WCl}_2(\text{O})_2\text{dppmO}_2$, $\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{dppmO}_2$, and $\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2\text{dppmO}_2$. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10391-10402.
10. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M., Octahedral bipyridine and bipyrimidine dioxomolybdenum(VI) complexes: Characterization, application in catalytic epoxidation and density functional mechanistic study. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370-2383.
11. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M., Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455-2475.
12. Bruno, S. M.; Monteiro, B.; Balula, M. S.; Lourenço, C.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., Catalytic properties of the dioxomolybdenum siloxide $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2$ and its 2,2'-bipyridine adduct $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{bpy})$. *Molecules* **2006**, 11, 298-308.
13. Bruno, S. M.; Pereira, C. C. L.; Balula, M. S.; Nolasco, M.; Valente, A. A.; Hazell, A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., New chloro and triphenylsiloxy derivatives of dioxomolybdenum(VI) chelated with pyrazolylpyridine ligands: Catalytic applications in olefin epoxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 261, 79-87.
14. Wang, G.; Chen, G.; Luck, R. L.; Wang, Z. Q.; Mu, Z. C.; Evans, D. G.; Duan, X., New molybdenum(VI) catalysts for the epoxidation of cyclohexene: synthesis, reactivity and crystal structures. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3223-3229.
15. Feng, L.; Urnezis, E.; Luck, R. L., Cyclooctene epoxidation with H_2O_2 and single crystal X-ray determined crystal structures of new molybdenum and tungsten catalysts bearing the hydrophilic ligand hydroxymethyldiphenylphosphine oxide. *J. Organometal.Chem.* **2008**, 693, 1564-1571.
16. Larson, M. L.; Moore, F. W., Coordination chemistry of molybdenum oxochlorides. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 801-805.
17. Florian, L. R.; Corey, E. R., Solid state structure of dioxodichlorobis(*N,N*-dimethylformamido)molybdenum(VI). *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 722-725.
18. Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Kumar, R.; Ratnani, R., *Trans*-dibromodioxodimethylformamide molybdenum(VI) $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OCHNMe}_2)_2$. *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, 37, 421-427.

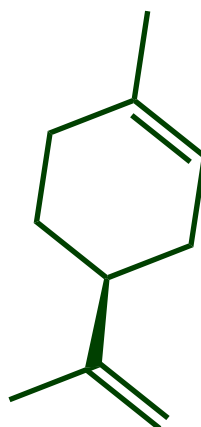
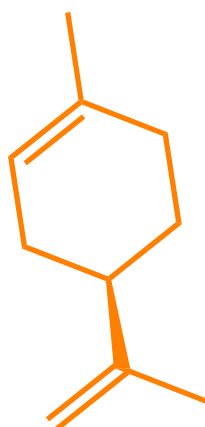
19. Nunes, C. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Gonçalves, I. S., Molecular structure - Activity relationships for the oxidation of organic compounds using mesoporous silica catalysts derivatised with bis(halogeno)dioxomolybdenum(VI) complexes. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4380-4390.
20. Manwani, N.; Gupta, M. C.; Ratnani, R.; Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E., Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of chloro dioxotriphenylphosphine oxide (O,O-dialkyl/diphenyl(alkylene)dithiophosphate) molybdenum(VI) complexes: crystal structure of $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OSMe}_2)_2$. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 939-945.
21. Kühn, F. E.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Herrmann, W. A.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Romão, C. C., Bis-acetonitrile(dibromo)dioxomolybdenum(VI) and derivatives: synthesis, reactivity, structures and catalytic applications. *J. Organometal. Chem.* **1999**, 583, 3-10.
22. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Sanzaparicio, J.; Martinezripoll, M., Addition-compounds of dichlorodioxomolybdenum(VI) from hydrochloric-acid solutions of molybdenum trioxide - crystal-structure of dichlorodioxodiaquamolybdenum(VI) bis(2,5,8-trioxanonane). *Polyhedron* **1994**, 13, 2745-2749.
23. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; Mahía, J.; Maestro, M. A., Outer-sphere addition compounds of $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ with ethers. Molecular structure of $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2\cdot\text{L}$ ($\text{L}=2,5,8$ -trioxanonane; 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane). *Polyhedron* **2001**, 20, 2781-2785.
24. Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Webster, M., Secondary coordination of dichlorodioxomolybdenum(VI) to crown ethers. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4627-4630.
25. Davis, M. F.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; Rose, T.; Webster, M., Synthesis and characterisation of W(VI) complexes of phosphane oxide ligands, $[\text{WO}_2\text{X}_2(\text{OPR}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ or Br ; $\text{R} = \text{Me}$ or Ph), and of the $[\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPR}_3)_2]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 306-313.
26. Hursthouse, M. B.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G., Synthesis and spectroscopic properties of Mo(VI) complexes with phosphine oxide ligands and the crystal structures of $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{OPMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ or Br) and $\text{MoO}_2\text{Br}_2\{\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Polyhedron* **2004**, 23, 1915-1921.
27. Dreisch, K.; Andersson, C.; Håkansson, M.; Jagner, S., Diglyme ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$) complexes of molybdenum and tungsten - Crystal-structures of $\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}$ or W). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1045-1049.
28. Kühn, F. E.; Lopes, A. D.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Romão, C. C.; Santos, A. G., Lewis base adducts of bis-(halogeno)dioxomolybdenum(VI): syntheses, structures, and catalytic applications. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 151, 147-160.
29. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Romão, C. C., (Dimethyl)dioxomolybdenum(VI) complexes: syntheses and catalytic applications. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 164, 25-38.
30. Al-Ajlouni, A. M.; Gunyar, A.; Zhou, M. D.; Baxter, P. N. W.; Kuhn, F. E., Adduct Formation of Dichlorodioxidomolybdenum(VI) and Methyltrioxidorhenium(VII) with a Series of Bidentate Nitrogen Donor Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1019-1026.
31. Brown, M. D.; Hursthouse, M. B.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G., Synthesis, spectroscopic and structural properties of hexavalent molybdenum complexes with thio- and seleno-ether ligands. *Dalton Trans.* **2004**, 2487-2491.
32. Davis, M. F.; Levason, W.; Light, M. E.; Ratnani, R.; Reid, G.; Saraswat, K.; Webster, M., Tungsten(VI) and molybdenum(VI) complexes with soft thioether ligand coordination - Synthesis, spectroscopic and structural studies. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1903-1910.
33. Sanz, R.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; Arnáiz, F. J., Simple and selective oxidation of thiols to disulfides with dimethylsulfoxide catalyzed by dichlorodioxomolybdenum(VI). *Synthesis-Stuttgart* **2002**, 856-858.
34. Jeyakumar, K.; Chand, D. K., Aerobic oxidation of benzyl alcohols by Mo(VI) compounds. *Appl. Organometall. Chem.* **2006**, 20, 840-844.
35. Monteiro, B.; Balula, S. S.; Gago, S.; Grosso, C.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Lourenço, J. P.; Gonçalves, I. S., Comparison of liquid-phase olefin epoxidation catalysed by dichlorobis-(dimethylformamide)dioxomolybdenum(VI) in homogeneous phase and grafted onto MCM-41. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 297, 110-117.
36. Chaumette, P.; Mimoun, H.; Saussine, L.; Fischer, J.; Mitschler, A., Peroxo and alkylperoxidic molybdenum(VI) complexes as intermediates in the epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides. *J. Organometal. Chem.* **1983**, 250, 291-310.
37. Sanz, R.; Escribano, J.; Pedrosa, M. R.; Aguado, R.; Arnáiz, F. J., Dioxomolybdenum(VI)-catalyzed reductive cyclization of nitro-aromatics. Synthesis of carbazoles and indoles. *Adv. Synt. Catal.* **2007**, 349, 713-718.
38. Kottke, T.; Stalke, D., Crystal handling at low-temperatures. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619.

39. APEX2, Data Collection Software, version 2.1-RC13, Bruker AXS, Delft, The Netherlands. **2006**.
40. Cryopad, Remote Monitoring and Control, version 1.451, Oxford Cryosystems, Oxford, UK. **2006**.
41. SAINT+, Data Integration Engine, version 7.23a, Bruker AXS, Madison, WI, USA. **2005**.
42. Sheldrick, G. M., SADABS, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, version 2.01, Bruker AXS, Madison, WI, USA. **1998**.
43. Sheldrick, G. M., SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany. **1997**.
44. Sheldrick, G. M., SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany. **1997**.
45. Butcher, R. J.; Gunz, H. P.; MacLagan, R. G. A.; Powell, H. K. J.; Wilkins, C. J.; Hian, Y. S., Infrared-spectra and configurations of some molybdenum(VI) dihalide dioxide complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1223-1227.
46. Günyar, A.; Zhou, M. D.; Drees, M.; Baxter, P. N. W.; Bassioni, G.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E., Studies on bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI)-bipyridine complexes: Synthesis and catalytic activity. *Dalton Trans.* **2009**, 8746-8754.
47. Bull, W. E.; Madan, S. K.; Willis, J. E., Amides as ligands .1. Metallic complexes of *N,N*-dimethylacetamide. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 303-306.
48. L. O. Atovmyan, Y. A. S., V. V. Tkachev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1970**, 1355-1356.
49. Allen, F. H., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **2002**, 58, 380-388.
50. Allen, F. H.; Motherwell, W. D. S., Applications of the Cambridge Structural Database in organic chemistry and crystal chemistry, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **2002**, 58, 407-422.
51. Caparelli, M. V.; Piggott, B.; Thorpe, S. D.; Sheppard, R. N., X-ray crystal-structure and ⁹⁵Mo NMR-spectroscopy of the single oxo-bridged species Mo₂O₅(C₁₃H₉N₂O)₂(C₃H₇NO)₂•(H₂O)_{1.5}. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 98, L53-L55.
52. Craig, J. A.; Harlan, E. W.; Snyder, B. S.; Whitener, M. A.; Holm, R. H., Oxomolybdenum(IV,V,VI) complexes: Structures, reactivities, and criteria of detection of binuclear (μ-oxo)molybdenum(V) products in oxygen atom transfer systems. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2082-2091.
53. Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Pedrosa, M. R.; De Cian, A.; Fischer, J., Synthesis, characterization and catalytic activity of addition compounds of dioxomolybdenum(VI) pyridine-2,6-dicarboxylate. Crystal structure of MoO₂(dipic)(L) (L = DMF, DMSO, OPPh₃). *Polyhedron* **2000**, 19, 2141-2147.
54. Rao, C. P.; Sreedhara, A.; Rao, P. V.; Verghese, M. B.; Rissanen, K.; Kolehmainen, E.; Lokanath, N. K.; Sridhar, M. A.; Prasad, J. S., Syntheses, structure, reactivity and species recognition studies of oxo-vanadium(V) and molybdenum(VI) complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2383-2393.
55. Costa, P. J.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Olefin Epoxidation Catalyzed by η⁵-Cyclopentadienyl Molybdenum Compounds: A Computational Study. *Organometallics* **2010**, 29, 303-311.
56. Comas-Vives, A.; Lledos, A.; Poli, R., A Computational Study of the Olefin Epoxidation Mechanism Catalyzed by Cyclopentadienyloxidomolybdenum(VI) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2147-2158.
57. Al-Ajlouni, A. M.; Veljanovski, D.; Capapé, A.; Zhao, J.; Herdtweck, E.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Kinetic studies on the oxidation of η⁵-cyclopentadienyl methyl tricarbonyl molybdenum(II) and the use of its oxidation products as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2009**, 28, 639-645.
58. Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J., Olefin epoxidation with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by MoO₂X₂L complexes: a DFT mechanistic study. *Dalton Trans.* **2006**, 1383-1389.
59. Al-Ajlouni, A.; Valente, A. A.; Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E., Kinetics of cyclooctene epoxidation with tert-butyl hydroperoxide in the presence of MoO₂X₂L -type catalysts (L = bidentate Lewis base). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716-1723.
60. Valente, A. A.; Moreira, J.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S., Dichloro and dimethyl dioxomolybdenum(VI)-diazabutadiene complexes as catalysts for the epoxidation of olefins. *New J. Chem.* **2004**, 28, 308-313.
61. Abrantes, M.; Amarante, T. R.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Margiolaki, I.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S., Synthesis, Structure, and Catalytic Performance in Cyclooctene Epoxidation of a Molybdenum Oxide/Bipyridine Hybrid Material: { [MoO₃(bipy)][MoO₃(H₂O)] }_n. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6865-6873.
62. Martins, A. M.; Romão, C. C.; Abrantes, M.; Azevedo, M. C.; Cui, J. L.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Lemos, M. A.; Lourenço, T.; Poli, R., Mononuclear and binuclear cyclopentadienyl oxo molybdenum and tungsten complexes: Syntheses and applications in olefin epoxidation catalysis. *Organometallics* **2005**, 24, 2582-2589.

63. Lewis, J. B.; Hedrick, G. W., Reaction of α -pinene oxide with zinc bromide and rearrangement of 2,2,3-trimethyl-3-cyclopentene products derived therefrom. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 4271-4275.
64. Kunkeler, P. J.; van der Waal, J. C.; Bremmer, J.; Zuurdeeg, B. J.; Downing, R. S.; van Bakkum, H., Application of zeolite titanium Beta in the rearrangement of α -pinene oxide to campholenic aldehyde. *Catal. Lett.* **1998**, 53, 135-138.
65. Günyar, A.; Kühn, F. E., Bidentate Lewis base adducts of molybdenum(VI): Ligand impact on catalytic performance and stability. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2010**, 319, 108-113.
66. Petrovski, Z.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Hazell, A.; Romão, C. C., Preparation and catalytic studies of bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI)-diimine complexes. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2005**, 227, 67-73.
67. Jee, J. E.; Comas-Vives, A.; Dinioi, C.; Ujaque, G.; van Eldik, R.; Lledós, A.; Poli, R., Nature of $\text{Cp}^*\text{MoO}_2^+$ in water and intramolecular proton-transfer mechanism by stopped-flow kinetics and density functional theory calculations. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4103-4113.

Capítulo 3

**Complexo dioxomolibdênio(VI) com um
ligando oxazolina quiral tetradentado: estudos
cinéticos e de estabilidade catalítica**



CAPÍTULO 3

Complexo dioxomolibdénio(VI) com um ligando oxazolina quiral tetradentado: estudos cinéticos e de estabilidade catalítica

3.1. Introdução	117
3.2. Parte experimental.....	119
3.2.1. Materiais e métodos	119
3.2.2. Síntese do complexo [MoO ₂ {(-)-2,2-bis[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-5-fenil-4-hidroximetil-1,3-oxazolin-2-il]propano}], [MoO ₂ (Lzol)]	120
3.2.3. Caracterização do complexo [MoO ₂ (Lzol)]	121
3.2.4. Reacções catalíticas: epoxidação de olefinas e sulfoxidação do sulfureto fenil-metíl.....	121
3.2.5. Estudo cinético da reacção de <i>cis</i> -cicloocteno com <i>t</i> BHP _{dec} na presença do complexo [MoO ₂ (Lzol)]	122
3.3. Resultados e Discussão	123
3.3.1. Síntese e caracterização do complexo [MoO ₂ (Lzol)]	123
3.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	124
3.3.2.1. Reacção do <i>cis</i> -cicloocteno e considerações mecanísticas	124
3.3.2.2. Oxidação de olefinas pró-quirais	129
3.3.3. Sulfoxidação do sulfureto fenil-metílico	141
3.4. Conclusões	142
3.5. Bibliografia	144

3.1. Introdução

As reacções de epoxidação catalítica assimétrica são de grande interesse para diferentes sectores da indústria química (fragrâncias, aditivos alimentares, agroquímicos e farmacêuticos) com vista à obtenção de produtos enantiomericamente puros ¹⁻⁵. Um progresso considerável tem vindo a ser feito recorrendo ao uso de metais de transição e ligandos quirais ^{6, 7}, numa constante procura de ligandos mais fáceis de preparar e estáveis sob condições oxidativas.

O sucesso dos complexos de molibdénio como catalisadores em reacções de epoxidação conduziu à sua exploração como catalisadores enantiosselectivos. Foram investigados vários ligandos quirais como agentes quelantes como, por exemplo, 2'-álcoois de piridilo ⁷⁻¹⁰, oxazolinas e bis(oxazolinas) ^{9, 11, 12}, *cis*-mentano-3,8-diol e derivados do neomentol ¹³, salen bidentados e tetradentados ¹⁴, 1,4-diazabutadienos e diiminas ¹⁵, pirazolilpiridinas ¹⁶ e bases de Schiff derivadas de sacarídeos ¹⁷.

Os complexos quirais de molibdénio(VI) têm sido investigados como catalisadores em reacções de epoxidação de olefinas pró-quirais ^{6, 18, 19} não funcionalizadas como 1-hexeno ⁸, estireno e derivados ²⁰, entre outras, usando *t*BHP, CHP ou H₂O₂ como oxidantes. Estas reacções tendem a ocorrer com elevadas selectividades para a totalidade dos produtos epóxido formados, mas as enantiosselectividades são geralmente baixas. Uma excepção reside na epoxidação do *cis*-β-metilestireno com *t*BHP_{dec} na presença de [MoO₂Cl₂{(1*R*,2*R*)-*N,N'*-difeniletileno-ciclo-hexano-1,2-diamina}], à temperatura ambiente, que originou 77% de excesso enantiomérico (ee) de (1*S*,2*R*)-2-fenil-3-metiloxirano a 24% de conversão (24 h), para um rendimento total em epóxidos de 30% ¹⁵.

A epoxidação assimétrica do *trans*-β-metilestireno parece ser mais exigente que a do *cis*-β-metilestireno, uma vez que 26% ee foi o melhor resultado obtido para a reacção do primeiro substrato na presença de complexos de dioxomolibdénio ⁷.

Uma temperatura de reacção baixa pode favorecer a enantiosselectividade, mas os valores de ee tendem a diminuir com o progresso da reacção. Pode ocorrer a abertura do anel quelato, afectando a enantiosselectividade; tal pode ser favorecida na presença de *tert*-butanol (subproduto da decomposição do *t*BHP), uma vez que este pode funcionar como ligando monodentado aquiral competitivo ^{7, 9, 12, 13, 15, 17}.

Os derivados de oxazolina têm sido aplicados com sucesso como ligandos quirais para um grande número de reacções catalisadas com metais de transição, muitas vezes com elevadas enantioselectividades ²¹⁻²³. No entanto, são poucos os complexos dioxomolibdénio(VI) com ligandos oxazolina e derivados referidos ^{9, 11, 12}. Kühn *et al.* e Bruno *et al.* descreveram complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OSiPh}_3$) com N,N' -ligandos bidentados neutros, bis(oxazolina) ^{9, 12} e Teruel e os seus colaboradores descreveram complexos $[\text{MoO}_2\text{L}_2]$ com N,O -ligandos bidentados aniónicos fenolato-oxazolina ¹¹. Nestes casos os complexos apresentam dois centros quirais, mas ocorreu fraca indução assimétrica na epoxidação do estireno e do *trans*- β -metilestireno com *t*BHP, a 35 °C, usando tolueno como solvente. Para os complexos com ligandos metileno-bis(oxazolina), a natureza do substituinte na posição C(4) do anel oxazolina teve algum efeito na actividade catalítica para a epoxidação do *trans*- β -metilestireno com *t*BHP, mas não se observou indução assimétrica ⁹.

Os sulfóxidos e as sulfonas são compostos de valor acrescentado com potenciais aplicações farmacológicas e importantes intermediários para a produção de *commodity chemicals* ²⁴⁻²⁶. São geralmente obtidos através da oxidação de sulfuretos ^{24, 26, 27}, tratando-se de uma reacção de elevada relevância no que respeita à dessulfurização de combustíveis para diminuir o impacto ambiental ²⁸. Os sulfóxidos são produtos primários que podem ser oxidados a sulfonas. A selectividade pode ser controlada através da optimização das condições reaccionais, como o tempo, temperatura e a quantidade de oxidante relativamente ao substrato. Vários sistemas catalíticos envolvendo complexos de molibdénio com ligandos quirais testados em reacções de sulfoxidação permitiram obter bons rendimentos em sulfóxido/sulfonas ²⁹⁻³². Apesar do elevado rendimento em sulfóxido obtido com $[\text{MoO}_2(\text{S-BINOL})(\text{THF})_2]$, com BINOL= 1,1'-bi-2-naftol, para a reacção do sulfureto fenil-metílico na presença de *t*BHP a -30°C em CHCl_3 (71% após 15 minutos) os valores de *ee* não ultrapassaram os 5% ³². O mesmo se verificou para sistemas de catálise assimétrica com catalisadores formados *in situ* pela reacção de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ com os ligandos (quirais e do tipo salen): obteve-se no máximo 8.5% de *ee* do sulfóxido com configuração *R* na reacção de oxidação do sulfureto benzil-fenílico (PhSCH_2Ph), à temperatura ambiente com $\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ e CH_2Cl_2 como solvente após 24 h (para um rendimento de sulfóxidos de cerca de 80%) ³³.

Sistemas catalíticos em que os complexos são preparados a partir de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ e ácidos hidroxâmicos constituem uma excepção: a oxidação de sulfuretos de alquilarilo com hidroperóxido de trifenilmetilo em CH_2Cl_2 formou os correspondentes sulfóxidos com rendimentos elevados (66-99%) e com 54-86% ee (geralmente para os enantiómeros *S*), com os melhores resultados a serem observados para o ligando mais volumoso³⁴. Valores de ee na ordem de 92-99% foram ainda obtidos quando se aumentou a quantidade de oxidante. A actividade catalítica assimétrica foi também investigada para complexos de Mo que possuem ligandos derivados de ciclodextrinas, tendo-se verificado uma significativa enantioselectividade (35-65% ee) quando estes foram aplicados na oxidação de sulfuretos de alquilarilo com H_2O_2 ³⁵.

Neste capítulo foi investigado o desempenho catalítico de um novo complexo dioxomolibdénio(VI), $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$, com um ligando oxazolina tetradentado, aniónico e com quatro centros quirais, para a epoxidação em fase líquida de olefinas (incluindo pró-quirais, misturas racémicas ou só um dos enantiómeros) usando hidroperóxidos como oxidantes. Foi realizado um estudo cinético para a reacção do *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{dec}. A influência do tipo de solvente e oxidante no desempenho catalítico do complexo foi estudada para a reacção do *trans*-β-metilestireno, tendo sido também explorado um processo de reciclagem do catalisador dissolvido em líquidos iónicos para esta reacção. Com vista a alargar o espectro de aplicações do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$, este foi ainda testado na sulfoxidação do sulfureto fenil-metílico com diferentes oxidantes.

3.2. Parte experimental

3.2.1. Materiais e métodos

Todas as preparações e manipulações foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera de azoto. O complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ foi comprado à Aldrich e usado como recebido. O ligando (-)-2,2-bis[(4*S*,5*S*)-5-fenil-4-hidroximetil-1,3-oxazolin-2-il]propano (Lzol) foi preparado de acordo com procedimentos descritos na literatura^{36, 37}. As microanálises de CHN foram efectuadas no Departamento de Química, Universidade de Aveiro (por Manuela Marques). Os espectros de FT-IR (pastilhas de KBr) foram obtidos

usando um espectrofotômetro de infravermelho Mattson-7000, com 2 cm^{-1} de resolução. Os espectros de ^1H RMN foram adquiridos usando um espectrômetro Bruker CXP: os desvios químicos encontram-se expressos em partes por milhão (ppm) com referência a TMS.

3.2.2. Síntese do complexo $[\text{MoO}_2\{(-)\text{-}2,2\text{-bis}[(4S,5S)\text{-}5\text{-fenil-4-hidroximetil-1,3-oxazolin-2-il}]\text{propano}\}], [\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$

Método A

Uma solução do ligando Lzol (0.64 g, 1.62 mmol) em THF (15 mL) foi tratada com NaH (0.08 g, 3.33 mmol). Após agitação da mistura por 2 h, foi adicionada uma solução de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ (0.34 g, 1.71 mmol) em THF (10 mL) e a mistura reaccional agitada mais uma hora, à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi evaporada até à secura e o resíduo lavado com CH_2Cl_2 ($3 \times 20\text{ mL}$). Os extractos foram combinados, a que se seguiu a evaporação até à secura, obtendo-se um sólido que foi lavado com éter dietílico e seco sob vácuo. Rendimento: 0.49 g, 58%.

Método B

Primeiramente, o sal de lítio do ligando Lzol foi preparado por adição de 2 equivalentes de BuLi (1.6 M em hexano, 2.6 mL) a uma solução do ligando Lzol (0.82 g, 2.08 mmol) em THF (20 mL) a $-40\text{ }^\circ\text{C}$. A solução foi aquecida lentamente até atingir a temperatura ambiente. Após 12 h, o solvente foi evaporado e o sólido branco lavado com éter dietílico e hexano. O sal de lítio (0.53 g, 1.31 mmol) foi adicionado a uma solução de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ (0.45 g, 1.31 mmol) em CH_2Cl_2 (20 mL) e a mistura agitada durante 1 h à temperatura ambiente. A solução foi filtrada, concentrada por evaporação e adicionou-se éter dietílico para promover a precipitação de um sólido amarelo claro, que foi, posteriormente, lavado com éter dietílico ($2 \times 10\text{ mL}$) e seco sob vácuo. Rendimento: 0.41 g, 60%.

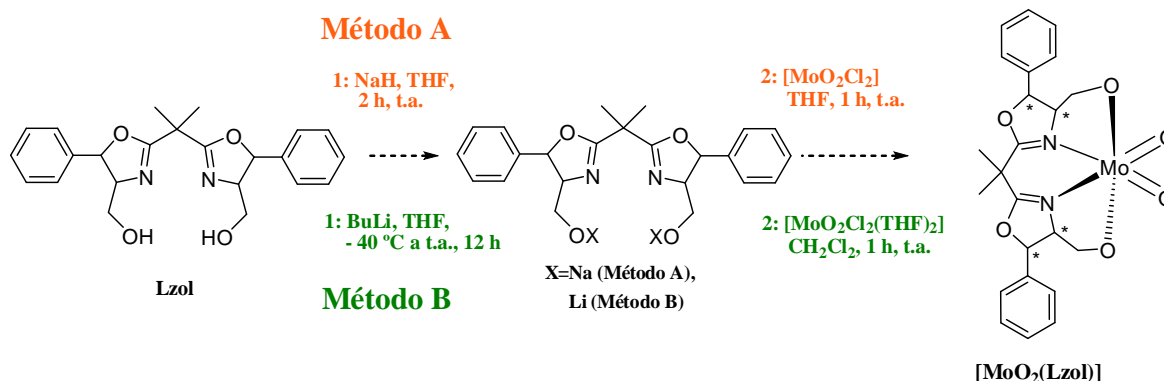


Figura 3.1. Síntese do complexo [MoO₂(Lzol)] através de dois métodos diferentes.

3.2.3. Caracterização do complexo [MoO₂(Lzol)]

C₂₃H₂₄MoN₂O₆ (520.39). AE: teórico - C 53.08, H 4.65, N 5.38; experimental - C 52.50, H 5.08, N 5.19. ¹H RMN (300 MHz, t.a., CD₃CN): δ = 1.38 (s, 6H, CH₃), 3.51–3.64 (m, 2H), 3.70–3.79 (sinal do complexo, 2H), 4.00–4.09 (sinal do complexo, 2H), 4.96 (d, 1H), 5.43 (d, 1H), 7.36 (sinal do complexo, 10H, Ph) ppm. FT-IR (KBr): ν = 1640 (vs), 935 (vs), 895 (vs), 602 (s), 348 (w) cm⁻¹.

3.2.4. Reacções catalíticas: epoxidação de olefinas e sulfoxidação do sulfureto fenil-metílico

A epoxidação de olefinas em fase líquida foi realizada sob atmosfera de ar, num micro-reactor descontínuo, equipado com um agitador magnético e imerso num banho de óleo a 25 ou 55 °C. A olefina (1.8 mmol), o oxidante (2.75 mmol) e o complexo [MoO₂(Lzol)] (13 μmol) foram adicionados aos reactores, decorrendo as reacções na ausência de co-solvente ou usando 2 mL de solvente orgânico (CH₂Cl₂, DCE, metanol, etanol, tolueno) ou 0.1 mL de líquido iónico ([bmppy]PF₆, [bmppy]BF₄ ou [bmim]BF₄).

Os sistemas complexo metálico/LI foram recuperados após o primeiro *batch* de 24 h, através da extracção do substrato e dos produtos da mistura com *n*-hexano e centrifugação da mistura antes de remover o solvente de extracção. O hexano foi o solvente escolhido porque é miscível com fase orgânica, não miscível com o LI e não dissolve os complexos.

A ausência de substrato e produtos na fase do LI foi confirmada por GC, antes da adição de nova carga de reagentes (olefina e oxidante) para dar início ao segundo *batch*.

Os oxidantes usados foram *t*BHP_{dec}, H₂O₂aq, H₂O₂ureia ou CHP.

A sulfoxidação do sulfureto metil-fenílico com *t*BHP_{dec} ou H₂O₂ureia foi realizada usando razões molares de substrato:oxidante:[MoO₂(Lzol)] = 40:10:1, numa mistura de CH₂Cl₂:MeOH = 1:1 (v/v), sob atmosfera de ar, a 35 °C.

As reacções catalíticas foram monitorizadas usando um Varian 3900 GC equipado com uma coluna capilar (SPB-5, 20 m×0.25 mm, para o cicloocteno, canfeno e indeno; CyclosilB, 30 m×0.25 mm para as outras olefinas) e um detector FID. Para a quantificação dos produtos, o nonano e undecano foram usados como padrões internos adicionados após a reacção. Os produtos da reacção foram identificados por comparação com amostras padrão e por GC-MS (Trace GC 2000 Series (Thermo Quest CE Instruments)-DSQ II (Thermo Scientific)), usando He como gás de arrasto.

Os excessos enantioméricos (ee) e excessos diastereoméricos foram calculados tal como indicado no Anexo III.

3.2.5. Estudo cinético da reacção de *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{dec} na presença do complexo [MoO₂(Lzol)]

Foi efectuado um estudo cinético para a reacção de epoxidação de cicloocteno com *t*BHP_{dec} na presença de [MoO₂(Lzol)], através do método das velocidades iniciais, usando um volume constante de mistura reaccional e uma concentração de complexo abaixo do limite de solubilidade (excepto para os estudos do efeito da concentração de catalisador). Os parâmetros da equação de Arrhenius foram calculados a partir de resultados de ensaios a diferentes temperaturas. Os valores das ordens de reacção em relação a cada reagente e da constante de velocidade foram determinados numericamente, para que foram desenvolvidos programas específicos em Matlab.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Síntese e caracterização do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$

O complexo dioxomolibdênio $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ foi preparado por reacção do precursor $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ com um sal de lítio ou de sódio do ligando Lzol (Figura 3.1). Os dados de análise elementar, FT-IR (Figura 3.2) e RMN de líquidos confirmaram a formação do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$, que é hexacoordenado com geometria octaédrica distorcida. No espectro de FT-IR as bandas 935 e 895 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de elongação simétricas e assimétricas da unidade $\text{cis-}[\text{MoO}_2]^{2+}$ ^{12, 14}. A coordenação do ligando Lzol ao metal é suportada pela presença das bandas a 348, 602 e 1640 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de elongação das ligações Mo–N, Mo–O e C=N, respectivamente ¹⁴. À semelhança do observado anteriormente para complexos com ligandos bidentados oxazolina ³⁸, a frequência $\nu(\text{C}=\text{N})$ era inferior (neste caso, em 10 cm^{-1}) à observada para o ligando livre.

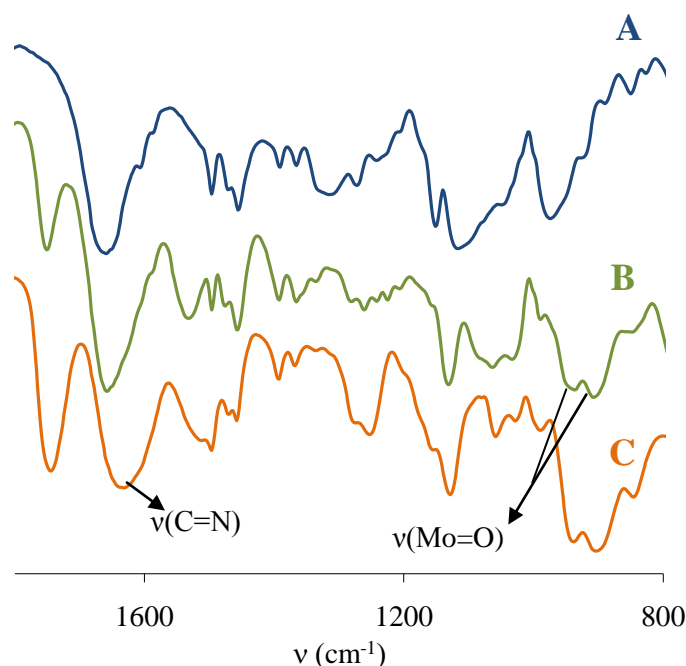


Figura 3.2. Espectro FT-IR (transmitância vs número de onda) sal de lítio do ligando Lzol (A), do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ (B) e do sólido recuperado após a reacção do cicloocteno com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, a 55 °C (C).

3.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas

3.3.2.1. Reacção do *cis*-cicloocteno e considerações mecanísticas

Para efeitos comparativos com a literatura, o desempenho catalítico do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ foi investigado inicialmente na epoxidação, em fase líquida, do *cis*-cicloocteno (**1**), escolhido como substrato modelo, a 55 °C com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ e sem solvente adicional. Não se observou um período de indução (Figura 3.3) e a reacção às 24 h era quase completa, tendo formado o 1,2-epoxíciclooctano (CyO) como único produto com um rendimento de 97%.

O complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ era pouco solúvel no meio reaccional. Medidas de ICP-OES durante as primeiras 6 h de reacção indicaram que a quantidade de molibdénio era aproximadamente constante e cerca de 6% (0.1 μmol) da quantidade inicial de complexo.

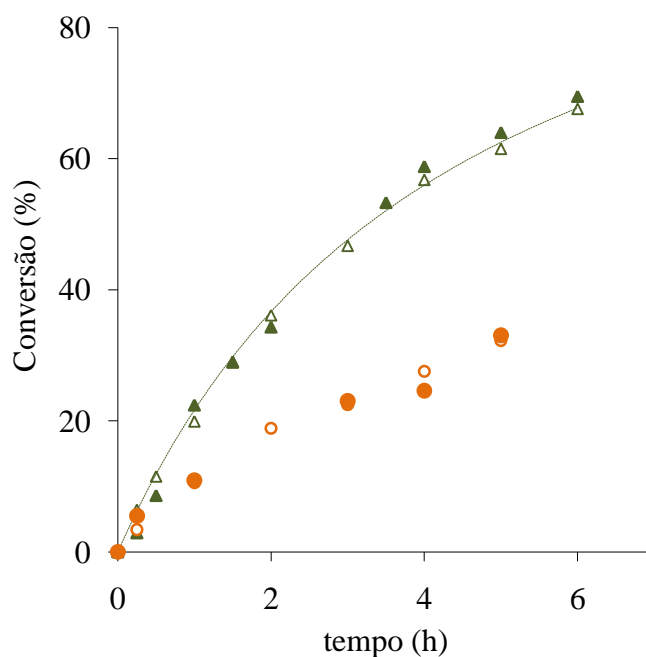


Figura 3.3. Curvas cinéticas da epoxidação do *cis*-cicloocteno (**1**) (ensaio 1-▲, ensaio 2-▲) e *trans*-β-metilestireno (**2**) (ensaio 1-●, ensaio 2-○) na presença do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$, sem co-solvente, a 55 °C. A curva a tracejado corresponde ao modelo cinético.

Com a finalidade de estudar o contributo catalítico das espécies solúveis, realizou-se um ensaio de controlo em que o sólido foi filtrado após 30 min com uma membrana (0.2 μm PVDF w/GMF Whatman) e a solução foi colocada a reagir por mais 2.5 h. O aumento da conversão durante este intervalo de tempo foi aproximadamente igual ao observado para o teste catalítico sem filtração, indicando que as espécies solúveis são responsáveis pela reacção catalítica.

O valor de TOF calculado para 15 min de reacção e com base na quantidade inicial de complexo adicionado foi $34 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, mas se calculado com base na fracção de complexo solúvel passa a ser $573 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. As actividades iniciais com base nos valores de TOF calculados para a quantidade total inicial de complexo podem estar subestimadas quando o catalisador não se dissolve completamente. Embora seja difícil estabelecer comparações precisas com dados da literatura, devido às diferenças de solubilidade dos complexos e/ou condições reaccionais (p. ex. temperatura da reacção, razões molares substrato:oxidante:catalisador), a actividade catalítica de $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ para a epoxidação de cicloocteno parece ser comparável ou superior à de outros complexos oxomolibdénio(VI).

Para o complexo em estudo, o rendimento de epóxido às 6 h a 55°C foi de 67%, similar ao que foi publicado para o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$ com um ligando neutro bidentado bis(oxazolina) (cerca de 65% rendimento, $\text{TOF} = 147 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) à mesma temperatura¹². No geral, os valores de TOF para os complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_a(\text{L}_b)]$ (em que $a = 2$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , CH_3 e $\text{L} = N,N'$ -ligando bidentado neutro; ou $a = 0$ e $\text{L} = N,O$ -ligando aniónico bidentado ($b = 2$) ou tetradentado ($b = 1$)) situam-se na gama 10-600 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para a epoxidação de cicloocteno com *t*BHP a 55°C (razão molar $\text{Mo:olefina} = 0.01:1$), com a maioria a apresentar valores abaixo de $250 \text{ mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ^{14, 39, 40}. Os TOFs para os complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{L}_b]$ são geralmente inferiores¹⁴.

A estabilidade catalítica do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ foi investigada através da recarga de substrato e oxidante (em quantidades idênticas às adicionadas inicialmente) após o primeiro ensaio de 24 h e monitorizando a reacção mais 24 h. As curvas cinéticas para o primeiro e segundo ensaios apresentaram-se quase coincidentes (Figura 3.3) e o epóxido foi obtido quantitativamente no segundo ensaio após 24 h. Nos terceiro e quarto ensaios as conversões às 6 h e 24 h foram similares às observadas nos dois primeiros ensaios (a-Figura 3.4). Durante as reacções não se observou a presença de compostos

azuis, o que sugere que não se formaram espécies de Mo(V). Com o objectivo de estudar a natureza das espécies activas foi realizado um teste em que se separou o sólido da mistura reaccional por adição de excesso de *n*-hexano, seguido da centrifugação e lavagem repetida do sólido recuperado com *n*-hexano. O espectro FT-IR deste sólido apresenta as bandas características do ligando e é comparável ao do complexo de partida [MoO₂(Lzol)] (Figura 3.2). O sólido recuperado foi reutilizado três vezes dando rendimentos semelhantes em epóxido (b-Figura 3.4), o que sugere que o catalisador é estável e reutilizável.

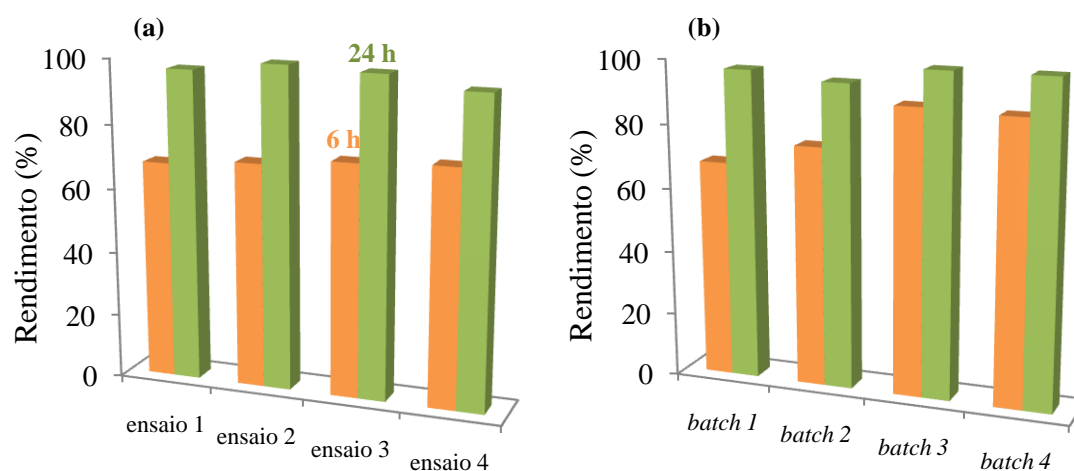
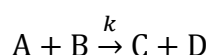


Figura 3.4. Reacção de epoxidação do *cis*-cicloocteno, com *t*BHP_{dec} a 55 °C na presença do complexo [MoO₂(Lzol)], sem co-solvente: rendimento em epóxido em 4 ensaios consecutivos com recarga de reagentes (a) ou com os sólidos recuperados (b), após 6 e 24 h de reacção.

De um modo geral, é aceite que o mecanismo de reacção da epoxidação de olefinas com *t*BHP, na presença de complexos dioxomolibdénio(VI) com geometria octaédrica distorcida, envolve a coordenação do hidroperóxido (oxidante que funciona como uma base de Lewis) ao metal para formar uma espécie intermediária, seguida da transferência de um átomo de oxigénio deste intermediário para a olefina formando o epóxido e o *t*BuOH como subproduto (para detalhes ver Capítulo 1 - secção 1.6)⁴¹⁻⁴⁴. Para um maior conhecimento, foi realizado um estudo cinético para a reacção de epoxidação de cicloocteno (Cy) com *t*BHP_{dec} na presença de [MoO₂(Lzol)], usando o método das

velocidades iniciais, que permitiu estimar as ordens parciais da reacção. Os efeitos das concentrações de Cy (A) e *t*BHP (B) foram estudados a 55 °C (com um volume total da mistura reaccional constante) para uma concentração inicial de Cy ($[A]_0$) na gama de 0.05–1.9 M (razões molares Cy:*t*BHP:[MoO₂(Lzol)] =(9–300):644:1) e para uma concentração inicial de *t*BHP ($[B]_0$) na gama de 0.07–1.8 M (razões molares Cy:*t*BHP: [MoO₂(Lzol)] = 855:(13–645):1).

A equação química da reacção global pode ser escrita da seguinte maneira:



(i) Obtenção da ordem parcial da reacção n_A com excesso de B. Medindo-se as velocidades iniciais $(-r_A)_0$ para vários valores de $[A]_0$, tem-se:

$$(-r_A)_0 = (k [B]_0^{n_B}) [A]_0^{n_A} = k_B [A]_0^{n_A} \quad (1)$$

com $k_B = k [B]_0^{n_B}$

(ii) Obtenção da ordem parcial da reacção n_B com excesso de A. Medindo-se as velocidades iniciais para vários valores de $[B]_0$, tem-se:

$$(-r_B)_0 = (k [A]_0^{n_A}) [B]_0^{n_B} = k_A [A]_0^{n_A} \quad (2)$$

com $k_A = k [A]_0^{n_A}$

A partir das velocidades iniciais e das correspondentes concentrações iniciais obtiveram-se as ordens da reacção $n_A=n_B=1$ com $R = 0.9995$ e 0.9998 e variâncias 1.2×10^{-4} e 1.8×10^{-5} , respectivamente, indicando que a reacção é de primeira ordem com respeito a cada um destes reagentes (Figura 3.5).

A equação de velocidade global da reacção é expressa por:

$$-r_A = k [A]^{n_A} [B]^{n_B} \quad (3)$$

$$-r_A = k [A]_0^{n_A+n_B} (1 - x_A)^{n_A} (\theta_{B0} - x_A)^{n_B}, \quad (4)$$

em que $\theta_{B0} = N_{B0}/N_{A0}$ (N_{i0} é o número de moles inicial de i , $i=A$ ou B) e x_A é a conversão de A.

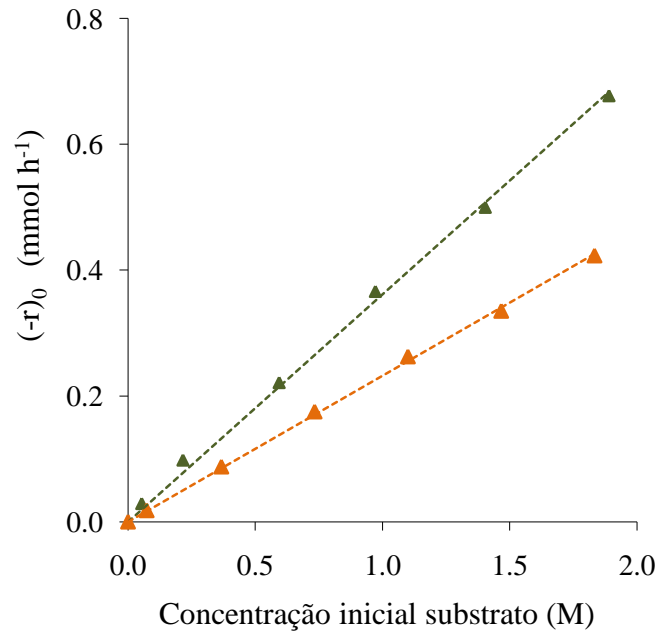


Figura 3.5. Variação da velocidade inicial de reacção do *cis*-cicloocteno com as concentrações iniciais de substrato (▲) e *t*BHP (▲), na presença do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$, a 55 °C.

O balanço material ao reactor descontínuo homogéneo, em fase líquida (condições de volume e temperatura constantes), para o reagente A, é:

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)V \quad (5)$$

Substituindo $-r_A$ da equação 4 na equação 5 e atendendo à definição de conversão, $N_A = N_{A0}(1-x_A)$ vem:

$$-\frac{dx_A}{dt} = k [A]_0^{n_A+n_B-1} (1-x_A)^{n_A} (\theta_{B0} - x_A)^{n_B} \quad (6)$$

O valor da constante cinética, k , foi obtido por minimização da função objectivo F_{obj} , que implicou a integração simultânea da equação 5,

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{n \text{ dados}} (x_{A,exp} - x_{A,calc})^2$$

em que $x_{A,exp}$ são os valores experimentais de conversão de Cy obtidos ao longo do tempo.

Como se observa na Figura 3.3, o ajuste do modelo aos valores experimentais foi bom ($R = 0.9998$ e variância = 5.5×10^{-5}), o que indica que a equação (3) acima é consistente com os dados experimentais e que as hipóteses tidas em conta são válidas e razoáveis.

3.3.2.2. Oxidação de olefinas pró-quirais

Na tabela 3.1 estão registadas as estruturas moleculares dos substratos e respectivos produtos de cada reacção em estudo.

Epoxidação do *trans*- β -metilestireno. Efeitos de solvente, oxidante e temperatura

O desempenho catalítico do complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ foi investigado na epoxidação do *trans*- β -metilestireno (**2**) com *t*BHP_{dec}, sem adição de co-solvente, a 55 °C. As curvas cinéticas dos dois ensaios consecutivos (procedimento experimental conforme descrito acima para o **1**, usando recarga de reagentes) foram aproximadamente coincidentes durante as primeiras 5 h; obteve-se uma mistura racémica de (1*R*,2*R*)-2-fenil-3-metiloxirano e (1*S*,2*S*)-2-fenil-3-metiloxirano a 32-33% de conversão (a selectividade para o somatório dos isómeros epóxido manteve-se constante e igual a 100%), Figura 3.3 e Tabela 3.2. Após 24 h, a conversão do substrato **2** era de 65%. Para o segundo ensaio observou-se um decréscimo para 50% de conversão às 24 h. Este resultado é semelhante ou inferior aos rendimentos em epóxido geralmente encontrados na literatura para a epoxidação de **2** na presença de complexos dioxomolibdênio(VI) com ligandos quirais oxazolina ^{9, 12}.

Tabela 3.1- Possíveis produtos formados nas reacções de olefinas com hidroperóxidos (entre parênteses encontram-se os nomes de alguns dos compostos químicos segundo as normas IUPAC, que não foram usados por uma questão de simplificação).




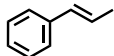
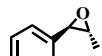
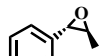
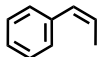
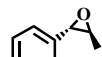
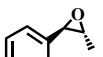
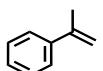
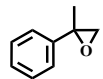
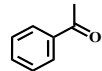
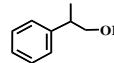
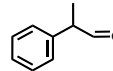
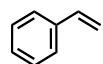
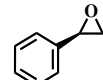
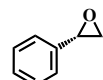
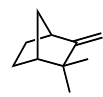

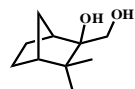



Olefina	Produtos formados
1  <i>cis</i> -cicloocteno	 1,2-epoxiciclooctano  ciclooctano-1,2-diol
2  <i>trans</i> - β -metilestireno	 (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-fenil-3-metiloxirano  (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- 2-fenil-3-metiloxirano
3  <i>cis</i> - β -metilestireno	 (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)- 2-fenil-3-metiloxirano  (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- 2-fenil-3-metiloxirano
4  α -metilestireno	 2-fenil-2-metiloxirano  acetofenona  2-fenilpropan-1-ol  2-fenilpropanal
5  estireno	 (<i>R</i>)-2-feniloxirano  (<i>S</i>)- 2-feniloxirano
6  canfeno	 óxido de canfeno  diol do óxido de canfeno  3,3-dimetilnorbornan-2-ona
7  2-norborneno (8,9,10-trinorbon-2-eno)	 2,3-epoxinorbornano

Tabela 3.1. Continuação.



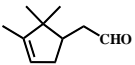
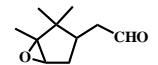

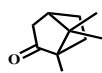
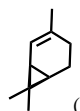
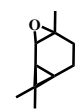
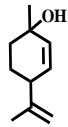
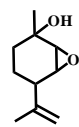
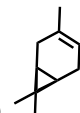
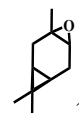

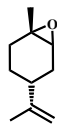
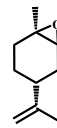
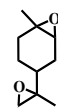
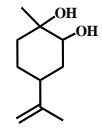

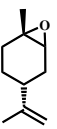
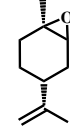
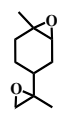
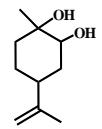




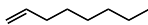
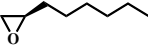
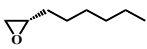
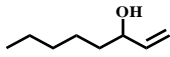
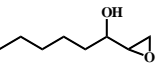
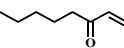
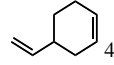
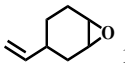
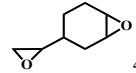

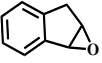
<div>8</div> <div></div> <div>(1<i>R</i>)-(+)-α-pineno</div>	<div></div> <div>2,3-epoxipinano</div> <div>(2,7,7-trimetil-3-oxatriciclo-[4.1.1.0^{2,4}]octano)</div>	<div></div> <div>aldeído canfolénico</div> <div>(2,2,3-trimetil-3,4-epoxi-ciclopentilacetaldeído)</div>	<div></div> <div>epóxido do aldeído canfolénico</div>	<div></div> <div>verbenona</div>	<div></div> <div>cânfora</div>
<div>9</div> <div></div> <div>(+)-2-careno</div>	<div></div> <div>2,3-epoxicarano</div>	<div></div> <div>4-isopropenil-1-metilciclo-hex-2-en-1-ol</div>	<div></div> <div>5-isopropenil-2-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ol</div>		
<div>10</div> <div></div> <div>3-careno</div>	<div></div> <div>3,4-epoxicarano</div>				
<div>11</div> <div></div> <div>(<i>R</i>)-(+)-limoneno</div>	<div></div> <div>(+)-<i>trans</i>-1,2-epoxi-p-ment-8-eno</div>	<div></div> <div>(+)-<i>cis</i>-1,2-epoxi-p-ment-8-eno</div>	<div></div> <div>1,2:8,9-diepoxi-p-mentano</div>	<div></div> <div>4-isopropenil-1-metilciclo-hexano-1,2-diol</div>	
<div>12</div> <div></div> <div>(<i>S</i>)-(-)-limoneno</div>	<div></div> <div>(-)-<i>trans</i>-1,2-epoxi-p-ment-8-eno</div>	<div></div> <div>(-)-<i>cis</i>-1,2-epoxi-p-ment-8-eno</div>	<div></div> <div>1,2:8,9-diepoxi-p-mentano</div>	<div></div> <div>4-isopropenil-1-metilciclo-hexano-1,2-diol</div>	

Tabela 3.1. Conclusão.

13  1-metilciclo-hexeno	 1,2-epoxi-1-metilciclo-hexano  3-metilciclo-hex-2-en-1-ona  1- metilciclo-hexano-1,2-diol
14  oct-1-eno	 (<i>R</i>)-1,2-epoxioctano  (<i>S</i>)-1,2-epoxioctano
15  oct-1-en-3-ol	 1,2-epoxioctan-3-ol  oct-1-en-3-ona
16  4-vinilciclo-hexeno	 1,2-epoxi-4-vinilciclo-hexano  4-(1,2-epoxietil)-1,2-epoxiciclo-hexano.
17  1 <i>H</i> -indeno	 2,3-epoxiindano

Para todos os complexos estudados, a enantioselectividade foi desprezável (no máximo 2% ee). A diminuição da temperatura de reação para 25 °C ou a presença de um co-solvente (tolueno, CH₂Cl₂, DCE, metanol ou etanol) não melhoraram significativamente a enantioselectividade (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Epoxidação de *trans*-β-metilestireno (**2**) na presença de [MoO₂(Lzol)] usando diferentes oxidantes e solventes.

Oxidante	Solvente	T (°C)	Conv. ^[a] (%)	Sel. ^[b] (%)	ee ^[c] (%)
<i>t</i> BHP _{dec}	-	55	32/65	100/100	-
		25	3/8	100/100	1/1
	Tolueno	55	18/44	100/94	-
		25	2/19	100/94	1/0
	DCE	55	14/52	100/100	-
	CH ₂ Cl ₂	25	2/5	100/100	1/0
	Etanol	55	8/20	100/100	2/0
	Metanol	25	0/2	0/100	0/1
	[bmpy]BF ₄	55	17/31	100/100	-
	[bmpy]PF ₆	55	1/1	100/100	-
	[bmim]BF ₄	55	13/19	100/100	-
H ₂ O ₂ ureia	Tolueno	25	-	-	-
	[bmim]BF ₄ + DCE (1:1)	55	2/5	100/100	-
CHP	Tolueno	55	22 / 95	100/100	-
		25	6/12	100/100	0/1

^[a] Conversão de *trans*-β-metilestireno às 4 h/24 h de reação.

^[b] Selectividade para o somatório dos isômeros 2-fenil-3-metiloxirano às 4 h/24 h de reação.

^[c] Excesso enantiomérico do (1*S*,2*S*)- 2-fenil-3-metiloxirano às 4 h/24 h de reação

O complexo era completamente solúvel em metanol a 25 °C e parcialmente solúvel nos restantes solventes. Dado que a reacção era mais lenta em metanol que em tolueno a 25 °C, as diferenças de solubilidade do catalisador não parecem ser o único factor responsável pelas tendências observadas da velocidade da reacção. As conversões às 4 h, a 55 °C, aumentaram na seguinte ordem: etanol < DCE < tolueno < sem solvente. As velocidades de reacção mais baixas observadas para os solventes próticos metanol e etanol sugerem a inibição pelas moléculas de solvente. As propriedades catalíticas podem ter sido também afectadas pela eventual dissociação parcial do ligando oxazolina e coordenação das moléculas de álcool polares. Os álcoois podem funcionar como *O*-ligandos, o que não seria de esperar no caso dos solventes DCE e tolueno de basicidade desprezável ^{42, 44} e podem promover a formação de espécies intermediárias menos activas e/ou a formação lenta de espécies activas de tal forma que se dá a redução da velocidade global da reacção de epoxidação ⁴⁴. É de notar a relação inversa que existe entre a velocidade da reacção e as constantes dieléctricas (ϵ , t.a.) dos solventes: as ϵ decrescem na ordem, metanol (32.6) > CH₂Cl₂ (10.4) > tolueno (2.4) ⁴⁵ e as conversões às 24 h, a 25 °C, seguem a ordem metanol \cong CH₂Cl₂ < tolueno.

Como alternativas aos solventes orgânicos não voláteis mencionados acima foram também investigados os líquidos iónicos à temperatura ambiente (rtILs) [bmim]BF₄, [bmpy]PF₆ e [bmpy]BF₄ para a epoxidação de **2** com *t*BHP_{dec}, na presença de [MoO₂(Lzol)], a 55 °C (Tabela 3.2, Figuras 3.6 e 3.7). Formaram-se misturas bifásicas em que a fase superior continha o substrato e produtos e a fase inferior continha o LI, decano, *t*BHP e o complexo [MoO₂(Lzol)].

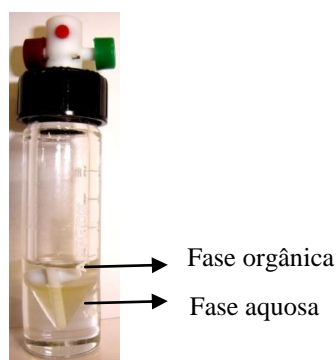


Figura 3.6. Sistema bifásico formado na presença de um líquido iónico (neste caso, [bmim]BF₄, em que o catalisador é solúvel)

Os epóxidos correspondentes foram sempre os únicos produtos (obtidos como misturas racémicas). No caso de [bmpy]PF₆ a reacção catalítica foi mais lenta (1% conversão às 24 h) que no caso de [bmpy]BF₄ (31% conversão). Uma possível explicação é a existência de diferenças de solubilidade do complexo [MoO₂(Lzol)] nos LIs, uma vez que este era completamente solúvel em [bmpy]BF₄, mas pouco solúvel em [bmpy]PF₆ (LI menos polar), formando-se no último caso uma mistura sólido-líquido-líquido. Com [bmim]BF₄ obteve-se uma conversão ligeiramente mais baixa que no caso de [bmpy]BF₄, indicando que o catião pode influenciar a actividade catalítica. Por exemplo, a distribuição das espécies metálicas e dos reagentes nas fases líquidas imiscíveis pode ser diferente para cada LI e afectar a velocidade global da reacção catalítica.

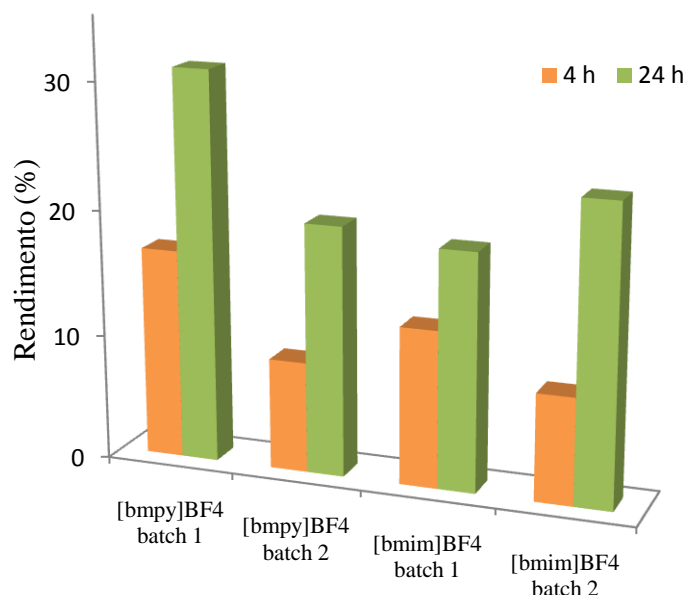


Figura 3.7. Rendimentos em epóxido (soma dos rendimentos dos dois enantiómeros) dos sistemas **2**/[MoO₂(Lzol)]/LI/*t*BHP_{dec} em dois *batch* consecutivos, a 55 °C .

A reciclagem dos sistemas catalisador/LI (LI = [bmim]BF₄ ou [bmpy]BF₄) foi investigada. Após o primeiro *batch* de 24 h e antes da reutilização da mistura catalisador/LI efectuou-se a extracção do substrato e dos produtos da mistura catalisador/LI, usando *n*-hexano como solvente (detalhes na secção 3.2.4). À mistura LI/catalisador recuperada foram adicionadas novas cargas de olefina e oxidante (em quantidades similares às usadas no primeiro *batch*), dando-se início a um segundo *batch*. A

selectividade para a totalidade dos produtos epóxido formados permaneceu constante nos dois *batch*. Contudo, enquanto que, no caso de [bmpy]BF₄, se observou um decréscimo de conversão de 31 para 20% às 24 h, para o sistema catalisador/[bmim]BF₄ foi visível uma ligeira melhoria no desempenho catalítico (de 19 para 24% de conversão) (Figura 3.7). No caso do [bmpy]BF₄, o complexo metálico pode ter sido parcialmente removido durante o procedimento de extracção dos produtos, diminuindo a velocidade da reacção no segundo *batch*. No caso do catalisador/[bmim]BF₄, o ligeiro aumento da velocidade de reacção do primeiro para o segundo *batch* pode dever-se à acumulação de *t*BHP na fase do LI (para cada *batch*, razão molar *t*BHP:olefina \cong 1.5).

Os oxidantes H₂O₂aq, H₂O₂ureia e CHP foram testados como alternativas ao *t*BHP_{dec}, usando tolueno como co-solvente, a 25 °C ou 55 °C (Tabela 3.2). Quando o oxidante era H₂O₂aq ou H₂O₂ureia não ocorreu reacção da olefina a 55 °C. No caso do H₂O₂ureia formou-se uma mistura sólido-líquido devido à baixa solubilidade da ureia no meio reaccional. De modo a melhorar a solubilidade do H₂O₂ureia usou-se uma mistura homogénea de [bmim]BF₄ e DCE (razão volumétrica = 1), o que conduziu a resultados ligeiramente melhores, embora pobres: 5% de conversão às 24 h, a 55 °C e ee desprezável. Com CHP e a 55 °C, obteve-se 95% de rendimento de epóxido às 24 h, que é mais que o dobro do observado para *t*BHP_{dec}. Possivelmente, o grupo aromático no CHP aumenta a actividade catalítica, tornando as espécies oxidantes mais electrofílicas e, consequentemente, mais reactivas com a olefina. Em todos os casos obteve-se uma mistura racémica dos epóxidos.

Reacção de olefinas alifáticas e aromáticas com *t*BHP em DCE

O desempenho catalítico de [MoO₂(Lzol)] foi posteriormente investigado na epoxidação de várias olefinas alifáticas e aromáticas com *t*BHP_{dec}, a 55 °C, usando DCE como co-solvente (Tabela 3.3).

Às 24 h de reacção, a reacção de *cis*- β -metilestireno (**3**) deu quase exclusivamente uma mistura racémica de (1*R*,2*S*)-2-fenil-3-metiloxirano e (1*S*,2*R*)-2-fenil-3-metiloxirano; às 24 h (formação residual de um composto não identificado). Para cada tempo de residência a conversão de **3** foi ligeiramente mais baixa que a observada para o *trans*- β -metilestireno.

Tabela 3.3. Epoxidação de olefinas com *t*BHP_{dec} na presença de [MoO₂(Lzol)], usando DCE como solvente, a 55 °C.

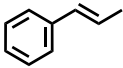

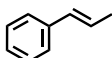
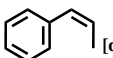
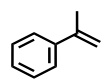
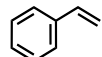



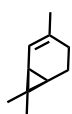
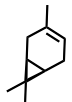
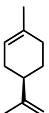

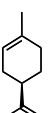
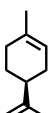

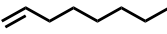
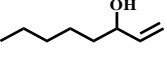


	Substrato	Conv. ^[a] (%)	Sel. ^[b] (%)	ee ^[c] (%)
2		14 / 52	100 / 100	0/0
3		10 / 44	100 / 97	1/0
	 +  ^[d]	17 / 59	100 / 100	(1/1: 1/1: 0.7/0.9 : 0.7/0.9) ^[e]
4		21 / 53	100 / 68	- ^[f]
5		6 / 28	100 / 100	0/1
6		1 / 6	0 / 44	-
7		32 / 94	100 / 100	- ^[f]
8		18 / 33	77 / 6	- ^[f]
9		19 / 24	56 / 0	- ^[f]
10		25 / 78	100 / 100	- ^[f]
11		44 / 87	87 / 68 ^[g]	-4/22 ^[h]
12		50 / 88	86/ 68 ^[g]	-2/19 ^[h]
	 + 	52 / 90	89 / 66 ^[g]	(0.9/0.6 : 1.1/0.7 : 0.9/0.9 : 1/1) ^[i]

Tabela 3.3. Conclusão.

13		53 / 92	52 / 47	- [f]
14		2 / 17	100/100	10/1
15		18 / 61	73 / 86	3/2
16		11 / 72	100 / 96	(0.8/0.8 : 0.8/0.8 : 1/1 : 1/1) ^[j]
17		5 / 12	100 / 100	-

[a] Conversão de substrato calculada para 4 h/24 h de reacção.

[b] Selectividade para o somatório dos epóxidos formados às 4 h/24 h de reacção.

[c] Excesso enantiomérico às 4 h/24 h de reacção.

[d] Mistura de quantidades equimolares dos isómeros *cis* e *trans*.

[e] Razão molar dos isómeros dos {(1*R*,2*R*) : (1*S*,2*S*) : (1*R*,2*S*) ou (1*S*,2*R*)}-2 fenil-3-metiloxirano.

[f] Observou-se apenas um único pico cromatográfico para cada um dos epóxidos, não tendo sido determinada a pureza enantiomérica de cada um.

[g] Selectividade para o somatórios dos isómeros do 1,2-epoxi-p-ment-8-eno.

[h] Excesso diastereomérico: (+)-*trans*-1,2-epoxi-p-ment-8-eno para (*R*)-(+)-limoneno e (-)-*trans*-1,2-epoxi-p-ment-8-eno para (*S*)-(-)-limoneno.

[i] Razão molar dos isómeros {(-)-*cis* : (+)-*cis* : (-)-*trans* : (+)-*trans*} do 1,2-epoxi-p-ment-8-eno, às 4 h/24h.

[j] Razão molar dos isómeros *cis* e *trans*-1,2-epoxi-4-vinilciclo-hexano às 4 h/24 h.

A mistura racémica de β -metilestireno originou isómeros dos quatro epóxidos com selectividade ligeiramente maior para os isómeros (1*R*,2*R*) e (1*S*,2*S*) em comparação com a dos respectivos enantiómeros (1*R*,2*S*) e (1*S*,2*R*), o que sugere que ocorreu uma ligeira resolução cinética.

A reacção de α -metilestireno (**4**) formou 2-fenil-2-metil-oxirano como único produto a 21% de conversão às 4h, mas com o tempo a selectividade para este epóxido decresceu, originando subprodutos que incluíram a acetofenona, 2-fenilpropan-1-ol e 2-fenilpropanal. Os valores de conversão de (**4**) foram comparáveis aos observados para o β -metilestireno. A reacção do estireno (**5**) foi mais lenta do que as dos derivados metilestireno e originou os correspondentes epóxidos como únicos produtos, mas com ee desprezável. A ausência do grupo metilo (dador de electrões) torna o estireno um nucleófilo mais fraco e, consequentemente, com menor reactividade que os restantes substratos derivados do

metilestireno. Tendo em conta as hipóteses mecanísticas referidas acima, a olefina é o nucleófilo e, sendo assim, o passo de transferência de oxigénio é mais favorável no caso de olefinas mais substituídas e com maior densidade electrónica. Isto pode também justificar o facto de a reacção de uma olefina terminal como o 1-octeno (**14**) ter sido mais lenta que a do cicloocteno (**1**), nas mesmas condições reaccionais (Tabela 3.3): a 2% conversão, o ee de *R*-1,2-epoxioctano foi 10%, tendo diminuído para 1% a 17% de conversão.

No caso da olefina funcionalizada, como o oct-1-en-3-ol (**15**), os principais produtos foram os enantiómeros de 1,2-epoxioctan-3-ol formado com 3% de ee a 18% de conversão (valor semelhante de ee foi observado para **14**, a 17% de conversão), Tabela 3.3. Uma reacção paralela consiste na desidrogenação de **15** em oct-1-en-3-ona (9% rendimento às 24 h), indicando que o complexo [MoO₂(Lzol)] também possui actividade de desidrogenação. Face a este resultado é de referir que no estudo do efeito do solvente para a reacção de *trans*-β-metilestireno (**2**) não se detectaram produtos da decomposição do metanol e do etanol, mas esta possibilidade não pode ser excluída.

Foram testadas também várias olefinas bicíclicas, nomeadamente o canfeno (**6**), o (+)-2-careno (**9**), o 3-careno (**10**) e o (1*R*)-(+)-α-pineno (**8**), produtos obtidos a partir da biomassa (ex. constituintes da terebentina) e o 2-norborneno (**7**). Baseado nas conversões às 4 h e 24 h, a reactividade aumentou na ordem **6** < **8** ≈ **9** < **10** < **7** (Tabela 3.3). A reacção de **6** foi muito lenta, originando menos de 3% de rendimento em óxido de canfeno a 6% de conversão (às 24 h) e, também, subprodutos que incluíam o diol resultante da abertura do epóxido e 3,3-dimetilnorbornan-2-ona. A reactividade relativamente baixa de **6** pode estar parcialmente relacionada com o facto de esta olefina possuir uma ligação terminal exocíclica e, por isso, ter menor densidade electrónica (da ligação C=C) que as restantes olefinas endocíclicas. A epoxidação de **7** foi relativamente rápida, originando 94% de rendimento de epoxinorbornano às 24 h.

No que respeita às reacções de (+)-2-careno (**9**) e 3-careno (**10**), a conversão e a selectividade para o epóxido correspondente foi muito maior para **10** que para (**9**): a selectividade para o epóxido a ca. 25% de conversão foi 100% para **10** (4 h de reacção) e 0% para **9** (24 h de reacção). Os subprodutos formados na reacção de **9** incluíram 4-isopropenil-1-metilciclo-hex-2-en-1-ol e 5-isopropenil-2-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]-heptan-2-ol. A pobre selectividade para o epóxido no caso de **9** relativamente a **10** pode dever-se à maior facilidade do óxido de 2-careno em sofrer a abertura do anel e posterior

isomerização, com consequente formação de 4-isopropenil-1-metilciclo-hex-2-en-1-ol, tal como observado em estudos que envolveram reacções dos epóxidos de **9** e **10** em condições ácidas (o oxigénio do anel oxirano interage com espécies ácidas provocando a abertura do anel) ⁴⁶.

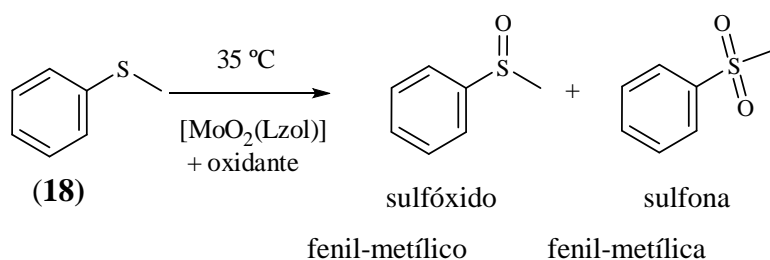
A reacção de (1*R*)-(+)- α -pineno (**8**) originou o 2,3-epoxipinano como único produto às 4 h (77% de selectividade a 18% de conversão), mas, com o decorrer da reacção, a selectividade para o epóxido diminuiu para 6% a 33% de conversão, originando outros produtos como aldeído canfolénico (18% de selectividade), cânfora (8% de selectividade), verbenona (23% de selectividade) e o epóxido do aldeído canfolénico (8% de selectividade). Alguns destes produtos têm aplicações importantes ⁴⁷. O aldeído canfolénico pode ser formado através do rearranjo do óxido de α -pineno na presença de ácidos de Lewis e é um importante intermediário usado na indústria de fragrâncias para a síntese do santalol, principal constituinte do óleo de madeira de sândalo ^{30, 40, 48, 49}. A verbenona é usada como repelente natural para bichos da casca de árvore do pinheiro, assim como para a perfumaria e aromaterapia, enquanto a cânfora tem aplicações na indústria farmacêutica devido às suas propriedades anestésicas e antimicrobianas e é usado como plastificante ⁵⁰⁻⁵². De facto, a reacção de óxido de α -pineno na presença do complexo de [MoO₂(Lzol)], a 55 °C, deu 15% de conversão às 24 h e os produtos principais foram o aldeído canfolénico (40% de selectividade) e o epóxido do aldeído canfolénico (40% selectividade). Os rendimentos de epóxido relativamente baixos observados para o (1*R*)-(+)- α -pineno (**8**) (assim como para o (+)-2-careno (**9**)), relativamente aos de 3-careno, podem dever-se parcialmente à maior repulsão entre o anel cicloalquilo (possuindo o dimetilo geminal) e o grupo epóxido (encontram-se mais próximos que no caso do epóxido do **10**).

As reacções de (*R*)-(+)-limoneno (**11**) e (*S*)-(-)-limoneno (**12**) originaram conversões similares (para o mesmo tempo de reacção), assim como selectividades para a totalidade dos isómeros de 1,2-epoxi-p-ment-8-eno, que constituem os principais produtos. Enquanto a reacção de **11** originou os enantiómeros (+)-*trans*- e (+)-*cis*-1,2-epoxi-p-ment-8-eno, a reacção de **12** deu (-)-*trans*- e (-)-*cis*-1,2-epoxi-p-ment-8-eno. Os subprodutos destas reacções incluíram 1,2:8,9-diepoxi-p-mentano e 4-isopropenil-1-metil-ciclo-hexano-1,2-diol. Resultados comparáveis foram publicados (em termos de conversão e rendimentos totais em epóxidos) para complexos do tipo [MoO₂L₂] em que L é um ligando bidentado

quirál 2'-piridilalcoolato⁴⁰. A reacção de DL-limoneno (mistura racémica) na presença de $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ originou resultados similares às dos enantiómeros de limoneno puros, formando quatro isómeros 1,2-epoxi-p-ment-8-eno como principais produtos, mas com valores de ee desprezáveis. No entanto, para cada substrato, enantiómero puro, a epoxidação da ligação dupla endocíclica originou um excesso diastereomérico de ca. 20% para um rendimento total de epóxidos de cerca de 60% (às 24 h). A reacção é regiosselectiva para a epoxidação da ligação dupla endocíclica relativamente à exocíclica: não foi detectado o 8,9-epoxi-p-ment-1-eno (óxido exocíclico) e a razão molar $[(1,2\text{-epoxi-p-ment-8-eno})/(1,2\text{-epoxi-p-ment-8-eno} + 1,2:8,9\text{-diepoxi-mentano})]$ foi sempre pelo menos 0.9. A ausência do epóxido exocíclico sugere que o produto diepóxido é provavelmente formado a partir da epoxidação do 1,2-epoxi-p-ment-8-eno.

O substrato 1-metilciclohexeno (**13**) originou o 1,2-epoxi-1-metilciclo-hexano como produto principal; os subprodutos incluíram 3-metilciclo-hex-2-en-1-ona e 1-metilciclo-hexano-1,2-diol. Baseado nas conversões às 4 e 24 h, as reactividades dos substratos limoneno e 1-metilciclohexeno foram similares, o que pode estar relacionado com o facto de ambos possuírem um anel C6 com uma ligação C=C endocíclica com um grupo substituinte metilo. Como observado para o limoneno, a regiosselectividade para a epoxidação das ligações C=C endo/exocíclicas foi elevada na reacção de 4-vinilciclo-hexeno (**16**, mistura racémica), formando-se os isómeros do 1,2-epoxi-4-vinilciclo-hexano com 96% de selectividade a 72% de conversão às 24 h (Tabela 3.3); os subprodutos consistem em isómeros de 4-(1,2-epoxietil)-1,2-epoxiciclo-hexano (diepóxidos). A reacção de 1*H*-indeno (**17**) originou o epóxido como único produto; a reacção foi relativamente lenta (12% rendimento de epóxido às 24 h) o que pode estar relacionado com a electronegatividade e o efeito stereoquímico do anel aromático proximal (Tabela 3.3).

3.3.3. Sulfoxidação do sulfureto fenil-metílico



O desempenho catalítico de $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ foi investigado na sulfoxidação em fase líquida do sulfureto fenil-metílico (**18**), usando $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ ou H_2O_2 ureia como oxidantes a 35 °C, durante 5 h. Na ausência de complexo $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ a conversão foi desprezável. Quando a reacção foi conduzida com H_2O_2 ureia como oxidante originou o sulfóxido com 89% de selectividade a 82% de conversão (formou-se também a sulfona fenil-metílica). A reacção foi muito selectiva quando o $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ foi usado como oxidante, originando o sulfóxido quantitativamente. O ee não foi determinado devido à separação incompleta dos isómeros correspondentes por GC. Estes resultados são consistentes com o referido por Bagherzadeh *et al.*³⁰, i.e., que complexos dioxomolibdénio(VI) do tipo $[\text{MoO}_2(\text{L})_2]$ (ex. $\text{L} = 2\text{-(2'-hidroxifenil)-oxazolina}$) podem ser catalisadores de sulfoxidação promissores sob condições reaccionais moderadas. Neste caso, à temperatura ambiente e com razões molares complexo:substrato: H_2O_2 ureia = 1:40:40, obteve-se 95% de rendimento de sulfóxido (único produto) em 20 min de reacção; os ee foram desprezáveis.

3.4. Conclusões

O complexo dioxomolibdénio(VI) preparado neste trabalho possui actividade catalítica para a epoxidação em fase líquida de várias olefinas alifáticas e aromáticas, em condições reaccionais moderadas. Este estudo englobou substratos comumente usados como *cis*-cicloocteno, *cis*- e *trans*- β -metilestireno e outros menos estudados como os terpenos α -pineno, limoneno e 3-careno. As reacções foram realizadas em condições moderadas usando razões molares catalisador:substrato baixas (<0.007). Foram obtidas elevadas selectividades para epóxidos (até 100%) e rendimentos em epóxido variáveis (3-100% às 24 h).

Os testes catalíticos com *cis*-cicloocteno e *trans*- β -metilestireno como substratos e os estudos de caracterização do catalisador recuperado sugerem que este é estável e reutilizável. A actividade catalítica inicial do complexo na epoxidação do *cis*-cicloocteno com $t\text{BHP}$, a 55 °C, compara-se favoravelmente com a de outros complexos dioxomolibdénio(VI) estudados anteriormente, do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}]$, em que L era um

ligando fenolato oxazolina bidentado. Os estudos cinéticos mostraram que a reacção do cicloocteno é de primeira ordem em *t*BHP e em cicloocteno.

O canfeno foi o substrato menos reactivo, enquanto o *cis*-cicloocteno, 1-metilciclohexeno e limoneno estão entre os mais reactivos. As olefinas mais substituídas (com maior densidade electrónica) tendem a ser mais reactivas que as olefinas menos substituídas (terminais) e os efeitos electrónicos podem ser mais importantes que os efeitos estereoquímicos no caso das olefinas estudadas. Assim, para os substratos limoneno e 4-vinilciclohexeno, o catalisador exhibe regioselectividade para a epoxidação das ligações C=C endocíclicas relativamente às exocíclicas. Embora para o complexo [MoO₂(Lzol)] as enantioselectividades sejam no geral desprezáveis, a diastereoselectividade pode ser significativa (na reacção do limoneno, por exemplo). Na reacção do *trans*-β-metilestireno, a variação do solvente, oxidante ou temperatura da reacção influenciam essencialmente a actividade catalítica, mas não os valores de ee.

De uma forma geral, os resultados mostram que o complexo [MoO₂(Lzol)] é um catalisador estável e versátil, podendo ter aplicações para reacções de diferentes famílias de substratos com hidroperóxidos como oxidantes; para além da epoxidação de olefinas, inclui-se a desidrogenação de álcoois a produtos com grupos carbonilos e a sulfoxidação de sulfuretos a sulfóxidos.

Este trabalho mostra que a presença de um ligando polidentado e a ausência de ligandos Cl se reflectem numa maior estabilidade dos complexos de molibdénio. Contudo, estas características conduzem à formação de complexos com menor actividade catalítica. No capítulo que se segue optou-se por explorar um sistema catalítico com características intermédias, com o objectivo de obter precursores/complexos activos, estáveis e de fácil manuseamento. Estudar-se-à o desempenho catalítico de um complexo dioxomolibdénio iónico com um ligando Cl (conferindo maior acidez de Lewis), em que se seguiu a linha dos ligandos polidentados, através do uso de um ligando tridentado, reconhecidamente estável. Uma vez que a reciclagem dos catalisadores com LIs pode ser promissora, prepararam-se complexos iónicos em que o contra-íão é comum ao do LI.

3.5. Bibliografia

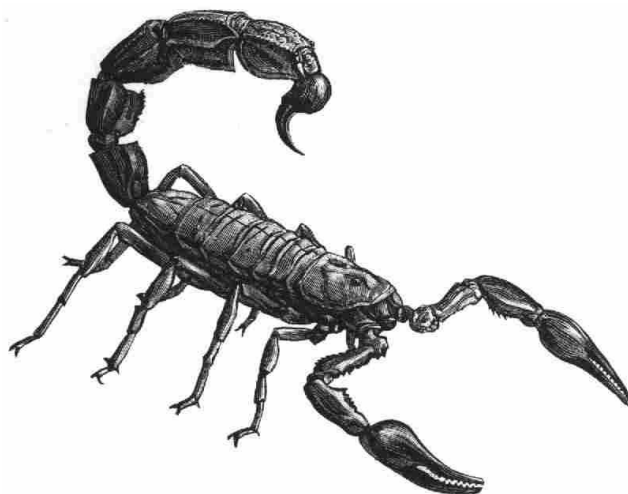
1. Rose, E.; Andrioletti, B.; Zrig, S.; Quelquejeu-Ehtëve, M., Enantioselective epoxidation of olefins with chiral metalloporphyrin catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 573-583.
2. McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G., Chromium and manganese-salen promoted epoxidation of alkenes. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1563-1602.
3. Xia, Q. H.; Ge, H. Q.; Ye, C. P.; Liu, Z. M.; Su, K. X., Advances in homogeneous and heterogeneous catalytic asymmetric epoxidation. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1603-1662.
4. Burke, A. J., Chiral oxoperoxomolybdenum(VI) complexes for enantioselective olefin epoxidation: Some mechanistic and stereochemical reflections. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 170-175.
5. Boy Cornils, W. A. H., *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, VCH, **2000**; 412-426.
6. Kühn, F. E.; Zhao, J.; Herrmann, W. A., Chiral monomeric organorhenium(VII) and organomolybdenum(VI) compounds as catalysts for chiral olefin epoxidation reactions. *Tetrahedron-Asymmetry* **2005**, 16, 3469-3479.
7. Herrmann, W. A.; Haider, J. J.; Fridgen, J.; Lobmaier, G. M.; Spiegler, M., Chiral molybdenum(VI) and tungsten(VI) 2'-pyridinyl alcoholate complexes. Synthesis, structure and catalytic properties in asymmetric olefin epoxidation. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 69-79.
8. Bellemin-Laponnaz, S.; Coleman, K. S.; Osborn, J. A., Coordination of the chiral *N,O*-ligand 2-[(1*S*,2*S*,5*R*)(-)-menthol]pyridine to molybdenum(VI) and vanadium(IV) oxo complexes - Crystal structures of [MoO₂{2-(-)-menthol-pyridine}₂] and [VO{2-(-)-menthol-pyridine}₂]. *Polyhedron* **1999**, 18, 2533-2536.
9. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonçalves, I. S.; Rodriguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.; Romão, C. C., Chiral bis(oxazoline) and pyridyl alcoholate dioxo-molybdenum(VI) complexes: synthesis, characterization and catalytic examinations. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 207-217.
10. Fridgen, J.; Herrmann, W. A.; Eickerling, G.; Santos, A. M.; Kühn, F. E., Molybdenum(VI)-complexes with chiral *N,O*-ligands derived from carbohydrates: synthesis, structure and catalytic properties in asymmetric olefin epoxidation. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2752-2761.
11. Gomez, M.; Jansat, S.; Muller, G.; Noguera, G.; Teruel, H.; Moliner, V.; Cerrada, E.; Hursthouse, M., First dioxomolybdenum(VI) complexes containing chiral oxazoline ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1071-1076.
12. Bruno, S. M.; Monteiro, B.; Balula, M. S.; Pedro, F. M.; Abrantes, M.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Kühn, F. E.; Gonçalves, I. S., Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of chiral oxazoline dioxomolybdenum(VI) complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 260, 11-18.
13. Gonçalves, I. S.; Santos, A. M.; Romão, C. C.; Lopes, A. D.; Rodriguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.; Ferreira, P.; Rocha, J.; Kühn, F. E., Chiral dioxomolybdenum(VI) complexes for enantioselective alkene epoxidation. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 1-10.
14. Bruno, S. M.; Balula, S. S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Sousa, C.; Klinowski, J.; Freire, C.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of dioxomolybdenum(VI) complexes bearing a bidentate or tetradentate salen-type ligand. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 270, 185-194.
15. Gago, S.; Rodriguez-Borges, J. E.; Teixeira, C.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Pillinger, M.; Nunes, C. D.; Petrovski, Z.; Santos, T. M.; Kühn, F. E.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S., Synthesis, characterization and catalytic studies of bis(chloro)dioxomolybdenum(VI)-chiral diimine complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 236, 1-6.
16. Carreiro, E. D.; Yong-En, G.; Burke, A. J., Synthesis, characterisation and reactivity of oxodiperoxo- 2-(1-pyrazolyl)-6-menthylpyridine molybdenum(VI): The first chiral 2-(1-pyrazole)pyridineoxodiperoxomolybdenum(VI) complex. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1519-1523.
17. Zhao, J.; Zhou, X. G.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Romão, C. C.; Kühn, F. E., Molybdenum(VI) cis-dioxo complexes bearing sugar derived chiral Schiff-base ligands: synthesis, characterization, and catalytic applications. *Dalton Trans.* **2003**, 3736-3742.
18. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Herrmann, W. A., Organorhenium(VII) and organomolybdenum(VI) oxides: syntheses and application in olefin epoxidation. *Dalton Trans.* **2005**, 2483-2491.
19. Jain, K. R.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E., Synthesis and catalytic applications of chiral monomeric organomolybdenum(VI) and organorhenium(VII) oxides in homogeneous and heterogeneous phase. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 556-568.
20. Wang, Y.; Wu, Z. Q.; Li, Z. K.; Zhou, X. G., Asymmetric epoxidation of styrenes catalyzed by molybdenum complexes with amino alcohol ligands. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2509-2511.

21. Rasappan, R.; Laventine, D.; Reiser, O., Metal-bis(oxazoline) complexes: From coordination chemistry to asymmetric catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 702-714.
22. Caputo, C. A.; Jones, N. D., Developments in asymmetric catalysis by metal complexes of chiral chelating nitrogen-donor ligands. *Dalton Trans.* **2007**, 4627-4640.
23. Desimoni, G.; Faita, G.; Jorgensen, K. A., C₂-symmetric chiral bis(oxazoline) ligands in asymmetric catalysis. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3561-3651.
24. Meadows, D. C.; Gervay-Hague, J., Vinyl sulfones: Synthetic preparations and medicinal chemistry applications. *Med. Res. Rev.* **2006**, 26, 793-814.
25. Allegra, C. J.; Boarman, D.; Kovacs, J. A.; Morrison, P.; Beaver, J.; Chabner, B. A.; Masur, H., Interaction of sulfonamide and sulfone compounds with toxoplasma-gondii dihydropteroate synthase. *J. of Clin. Investig.* **1990**, 85, 371-379.
26. Carreno, M. C., Applications of sulfoxides to asymmetric synthesis of biologically active compounds. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1717-1760.
27. Fernandez, I.; Khair, N., Recent developments in the synthesis and utilization of chiral sulfoxides. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3651-3705.
28. Dhir, S.; Uppaluri, R.; Purkait, M. K., Oxidative desulfurization: Kinetic modelling. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 161, 1360-1368.
29. Pedrosa, M. R.; Escribano, J.; Aguado, R.; Sanz, R.; Diez, V.; Arnaiz, F. J., Synthesis, crystal structure and reactivity of a new pentacoordinated chiral dioxomolybdenum(VI) complex. *Polyhedron* **2010**, 29, 841-849.
30. Bagherzadeh, M.; Tahsini, L.; Latifi, R.; Ellern, A.; Woo, L. K., Synthesis, crystal structure and catalytic activity of a novel Mo(VI)-oxazoline complex in highly efficient oxidation of sulfides to sulfoxides by urea hydrogen peroxide. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2019-2024.
31. Gamelas, C. A.; Lourenço, T.; da Costa, A. P.; Simplicio, A. L.; Royo, B.; Romão, C. C., Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H₂O₂ and CpMo(CO)₃Cl as catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4708-4712.
32. da Costa, A. P.; Reis, P. M.; Gamelas, C.; Romão, C. C.; Royo, B., Dioxo-molybdenum(VI) and -tungsten(VI) BINOL and alkoxide complexes: Synthesis and catalysis in sulfoxidation, olefin epoxidation and hydrosilylation of carbonyl groups. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 1915-1921.
33. Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P., Titanium-salan-catalyzed asymmetric oxidation of sulfides and kinetic resolution of sulfoxides with H₂O₂ as the oxidant. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3369-3376.
34. Barlan, A. U.; Zhang, W.; Yamamoto, H., Development and application of versatile bis-hydroxamic acids for catalytic asymmetric oxidation. *Tetrahedron* **2007**, 63, 6075-6087.
35. Sakuraba, H.; Maekawa, H., Enantioselective oxidation of sulfides catalyzed by chiral Mo-V and Cu-II complexes of catechol-appended beta-cyclodextrin derivatives in water. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2006**, 54, 41-45.
36. Aggarwal, V. K.; Bell, L.; Coogan, M. P.; Jubault, P., Bifunctional catalysts for catalytic asymmetric sulfur ylide epoxidation of carbonyl compounds. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1998**, 2037-2042.
37. Lutsenko, S.; Jacobsson, U.; Moberg, C., Preparation of L-threoninol and its bisoxazoline derivative. *Synt. Comm.* **2003**, 33, 661-666.
38. Kandasamy, K.; Singh, H. B.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P., Synthesis, structure, and catalytic properties of V(IV), Mn(III), Mo(VI), and U(VI) complexes containing bidentate (N, O) oxazine and oxazoline ligands. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5704-5713.
39. Pereira, C. C. L.; Balula, S. S.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Klinowski, J.; Gonçalves, I. S., A highly efficient dioxo(μ-oxo)molybdenum(VI) dimer catalyst for olefin epoxidation. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8508-8510.
40. Valente, A. A.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Rodriguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.; Romão, C. C.; Rocha, J.; Garcia-Mera, X., Studies on olefin epoxidation with t-BuOOH catalysed by dioxomolybdenum(VI) complexes of a novel chiral pyridyl alcoholate ligand. *New J. Chem.* **2001**, 25, 959-963.
41. Brito, J. A.; Gomez, M.; Muller, G.; Teruel, H.; Clinet, J. C.; Dunach, E.; Maestro, M. A., Structural studies of mono- and dimetallic Mo(VI) complexes - A new mechanistic contribution in catalytic olefin epoxidation provided by oxazoline ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4278-4285.
42. Al-Ajlouni, A.; Valente, A. A.; Nunes, C. D.; Pillinger, M.; Santos, A. M.; Zhao, J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Kühn, F. E., Kinetics of cyclooctene epoxidation with tert-butyl hydroperoxide in the presence of MoO₂X₂L -type catalysts (L = bidentate Lewis base). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1716-1723.
43. Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, E.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M., Octahedral bipyridine and bipyrimidine

- dioxomolybdenum(VI) complexes: Characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2370-2383.
44. Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J., Olefin epoxidation with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by MoO₂X₂L complexes: a DFT mechanistic study. *Dalton Trans.* **2006**, 1383-1389.
 45. Hayes, B. L., *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, CEM, **2002**; 35.
 46. Arata, K.; Bledsoe, J. O.; Tanabe, K., Epoxide rearrangement .11. Isomerization of 2-carene and 3-carene oxides over solid acids and bases. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1660-1664.
 47. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411-2502.
 48. Kunkeler, P. J.; van der Waal, J. C.; Bremmer, J.; Zuurdeeg, B. J.; Downing, R. S.; van Bekkum, H., Application of zeolite titanium Beta in the rearrangement of alpha-pinene oxide to campholenic aldehyde. *Catal. Lett.* **1998**, 53, 135-138.
 49. Castro, J. M.; Linares-Palomino, P. J.; Salido, S.; Altarejos, J.; Nogueras, M.; Sanchez, A., Enantiospecific synthesis, separation and olfactory evaluation of all diastereomers of a homologue of the sandalwood odorant Polysantol (R). *Tetrahedron* **2005**, 61, 11192-11203.
 50. Fettig, C. J.; McKelvey, S. R.; Borys, R. R.; Dabney, C. P.; Hamud, S. M.; Nelson, L. J.; Seybold, S. J., Efficacy of Verbenone for Protecting Ponderosa Pine Stands From Western Pine Beetle (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae) Attack in California. *J. Econ. Entomol.* **2009**, 102, 1846-1858.
 51. K. Bauer, D. G., H. Surburg, *Common Fragrance and Flavour Materials*, Wiley-VCH, **2001**; 65.
 52. Magiatis, P.; Skaltsounis, A. L.; Chinou, I.; Haroutounian, S. A., Chemical composition and in-vitro antimicrobial activity of the essential oils of three Greek Achillea species. *Z. Naturforsch. C* **2002**, 57, 287-290.

Capítulo 4

Síntese e propriedades catalíticas de complexos de molibdénio(VI) com um ligando tris (3,5-dimetil-1-pirazolil)metano



CAPÍTULO 4

Síntese e propriedades catalíticas de complexos de molibdénio(VI) com um ligando tris (3,5-dimetil-1-pirazolil)metano

4.1. Introdução	149
4.2. Parte experimental.....	151
4.2.1. Materiais e métodos	151
4.2.2. Síntese e caracterização do ligando tridentado e dos complexos 1-4	152
4.2.3. Identificação da fase e extracção <i>Le Bail</i> do pó microcristalino de 4	155
4.2.4. DRX de monocristal.....	156
4.2.5. Epoxidação catalítica de olefinas	160
4.3. Resultados e Discussão	160
4.3.1. Síntese	160
4.3.2. DRX de monocristal.....	166
4.3.3. Epoxidação catalítica do <i>cis</i> -cicloocteno	174
4.3.3.1. Influência de sistemas de solventes usando <i>t</i> BHP como oxidante	174
4.3.3.2. Influência da água e meio ácido na estabilidade de 1	178
4.4. Conclusões	185
4.5. Bibliografia	186

4.1. Introdução

Os tris(pirazolil)metanos (Tpm), análogos neutros dos ligandos aniônicos tris(pirazolil)boratos (Tp), são ligandos de azoto polidentados, estáveis e flexíveis, formalmente derivados dos Tp por substituição do anião central boro pelo átomo de carbono ^{1,2}. Estes ligandos pertencem à família dos ligandos designados por escorpionatos, termo introduzido pela primeira vez por Trofimenko, devido à coordenação característica dos ligandos tripodais: dois anéis pirazolilo ligados ao metal tal como as pinças de um escorpião, com o terceiro grupo R (para Tp e Tpm, R= grupo pirazolilo) ligado acima deste plano a fazer lembrar uma cauda (Figura 4.1) ³.

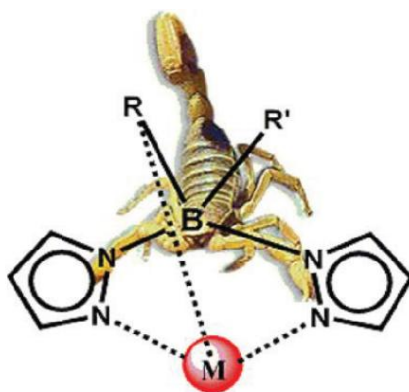


Figura 4.1. Imagem do escorpião usada para visualizar as ligações dos poli(pirazolil)borato (R e R' =H, alquilo, arilo ou pirazolilo, M=metal) ³.

Embora os primeiros complexos metálicos baseados nos ligandos Tpm tenham sido referidos em 1970, estes foram muito menos explorados que os sistemas Tp, o que se deveu, principalmente, aos baixos rendimentos dos métodos de síntese ⁴. Mais tarde, as melhorias no processo da síntese ⁵ despoletaram um interesse renovado nesta química de coordenação com aplicações em áreas como a catálise, fotoquímica e biomedicina ^{1,2,6,7}.

No seu artigo de 1970, que constituiu um marco na química de coordenação de poli(1-pirazolil)alcanos, Trofimenko referiu a reacção de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ com os ligandos $\text{L} =$ tris(1-pirazolil)metano, $\text{HC}(\text{pz})_3$, ou tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano, $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$, com obtenção dos complexos tricarbonilo $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}]^4$. Estes complexos constituem precursores interessantes para a preparação de outros complexos em estados de oxidação

mais elevados. Por exemplo, a oxidação controlada de $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ usando I_2 ou Br_2 originou os sais de complexos catiónicos heptacoordenados de Mo(II) $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]\text{X}$, ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$), enquanto a protonação com HBF_4 resultou no complexo híbrido $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]\text{BF}_4$ ⁸. A descarbonilação oxidativa completa de $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{HC}(\text{pz})_3\}]$ ou $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ com um excesso de SOCl_2 , Br_2 , I_2 ou HNO_3 formou complexos do tipo $[\text{MoX}_3\text{L}]$, com Mo(III) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ou Mo(VI) ($\text{X}=\text{O}$)^{8, 9}. Mais recentemente, Pombeiro *et al.* estudaram a química do complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Tpms})]\text{Li}$, onde $\text{Tpms}=\text{tris}(1\text{-pirazolil})\text{metanossulfonato}$ ¹⁰. A reacção do complexo com I_2 ou HBF_4 conduziu à formação dos complexos de Mo(II), $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}(\text{Tpms})]$ ($\text{X}=\text{I}, \text{H}$). Os últimos foram oxidados ao ar originando os complexos binucleares de Mo(V) $[\text{MoO}(\text{Tpms})(\mu\text{-O})]_2$ e, na presença de CHCl_3 , $[\{\text{MoOCl}(\text{Tpms})\}_2(\mu\text{-O})]$. A reacção de $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Tpms})]\text{Li}$ com AgBF_4 ao ar originou o complexo de Mo(VI) binuclear, $[\{\text{MoO}_2(\text{Tpms})\}_2(\mu\text{-O})]$. Enemar e os seus colaboradores observaram uma tendência similar dos complexos mononucleares Tpm-Mo para formar derivados binucleares⁹. A reacção do complexo oxomolibdénio(V) catiónico $[\text{MoOCl}_2\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\text{Cl}$, à temperatura ambiente, com catecol na presença de trietilamina originou, inicialmente, uma solução contendo o complexo de Mo(V) mononuclear $[\text{MoOX}_2\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]^+$ ($\text{X}_2=\text{dianião do catecol}$), mas após alguns dias foi isolado o dímero assimétrico $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$.

A reacção de $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) com $\text{HC}(\text{pz})_3$ ou $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$ formou complexos do tipo $[\text{MoOX}(\text{L})]\text{X}$, através da substituição de ambas as moléculas de solvente coordenadas e de um dos ligandos halogeneto¹¹. Estes complexos possuem actividade catalítica moderada para a epoxidação do *cis*-cicloocteno com *t*BHP, formando-se o epóxido de cicloocteno como único produto. A actividade catalítica variou com o ligando orgânico, sugerindo que este permaneceu, pelo menos parcialmente, coordenado ao metal nas espécies activas.

Recentemente, Gago *et al* constataram que os desempenhos catalíticos dos complexos análogos $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(\text{bim})_3\}]\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) contendo o ligando tridentado $\text{tris}(\text{benzimidazolil})\text{metano}$, testados na epoxidação de olefinas, eram similares¹². Embora a actividade catalítica fosse intermédia quando comparada com a de outros complexos dioxomolibdénio(VI) possuindo um *N*-ligando tridentado, a selectividade para o epóxido foi elevada para alguns substratos. Por outro lado, a combinação optimizada de

complexo ($X=Cl$), solvente (líquido iónico) e oxidante ($tBHP_{dec}$) permitiu uma recuperação eficiente da mistura catalisador/solvente para a sua reutilização. Quando o complexo $[MoO_2Cl\{HC(bim)_3\}]PF_6$ foi usado para a epoxidação do *cis*-cicloocteno com $tBHP$ e sem co-solvente, o sólido insolúvel recuperado no final da reacção foi identificado como sendo o dímero de dioxo(μ -oxo)molibdénio(VI) $[\{MoO_2(\mu-O)(HC(bim)_3)\}_2]Y_2$ ($Y=Cl, PF_6$), isto é, análogo ao complexo binuclear Tpms-Mo(VI) descrito na ref. ¹⁰. Num segundo *batch*, o sólido recuperado foi activo para a epoxidação do *cis*-cicloocteno e a velocidade inicial de reacção menor que a observada para o primeiro *batch*.

Com o objectivo de compreender melhor o desempenho catalítico de complexos do tipo $[MoO_2X(L)]$ com um ligando $L=Tpms$, preparou-se e caracterizou-se o complexo $[MoO_2Cl\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}]$ (**1**) que foi testado na epoxidação em fase líquida do *cis*-cicloocteno. Numa tentativa de identificar as espécies catalíticas fez-se a reacção do complexo (**1**) na presença de um excesso de $tBHP$, em maior escala que a dos testes catalíticos, que permitiu o isolamento do dímero simétrico $[\{MoO_2(HC(3,5-Me_2pz)_3)\}_2(\mu-O)](BF_4)_2$ (**2**) e do dímero assimétrico $[Mo_2O_3(O_2)_2(\mu-O)(H_2O)\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}]\cdot 3H_2O$ (**3**). Descrevem-se as estruturas cristalinas determinadas por raios-X de monocristal para **2** e **3**. Foi investigada a influência da água na estabilidade dos complexos **1-3** e identificado o trioxocomplexo de molibdénio(VI), $[MoO_3\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}]$ (**4**). Os desempenhos catalíticos destes quatro complexos foram comparados e os resultados interpretados tendo em conta as suas estruturas químicas e as condições reaccionais.

4.2. Parte experimental

4.2.1. Materiais e métodos

As análises elementares para CHN foram realizadas no Departamento de Química, Universidade de Aveiro (Manuela Marques). A quantificação do molibdénio nas amostras foi realizada na Universidade de Aveiro (Lina Carvalho, Eugénio Soares) por Espectrofotometria de Emissão Atómica com Plasma Induzido (ICP-OES) após digestão ácida das amostras (10% de erro experimental).

Os espectros de transmissão de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram adquiridos através de um espectrómetro Mattson 7000 FT-IR. Os espectros de FT-IR por reflectância total atenuada (ATR) foram medidos no mesmo instrumento equipado com um acessório Specac Golden Gate Mk II ATR com uma placa de diamante e lentes de focagem KRS-5. Os espectros de FT-Raman foram adquiridos através de um espectrómetro Bruker RFS 100 com um laser Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm). As análises de ^1H RMN foram realizadas à temperatura ambiente, usando um espectrómetro Bruker CXP 300 e TMS como referência (Hilário Tavares).

As imagens de SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento) foram adquiridas usando um microscópio electrónico de varrimento Hitachu Su-70, com o instrumento de emissão Schottky a 4kV. Os dados de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia de raios-X) e os mapas foram adquiridos a 15kV, usando um Bruker QUANTAX 400 (Patrícia Silva). As amostras foram preparadas por deposição em suportes de alumínio seguida do revestimento realizado num evaporador de carbono Emitech K 950.

Todas as preparações e manipulações sensíveis ao ar foram realizadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera de azoto e os solventes foram secos recorrendo a métodos comuns. Os reagentes 3,5-dimetilpirazolo, K_2CO_3 , hidrogenossulfato de tetrabutilamónio e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ foram adquiridos em fontes comerciais e usados tal como recebidos. O tetrafluoroborato de tálio foi preparado a partir de Tl_2CO_3 e HBF_4 em água e seco a 80°C sob vácuo, previamente à sua utilização. A solução de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ (contém até cerca de 4% (m/m) de água) foi usada tal como recebida (a menos que especificadas outras condições).

4.2.2. Síntese e caracterização do ligando tridentado e dos complexos 1-4

Tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano, $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$: O ligando $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$ (L) foi preparado como descrito na literatura, tendo sido introduzidas apenas pequenas alterações⁵ (Figura 4.2). Uma mistura de 0.12 mol (11.54 g) de dimetilpirazolo, 0.60 mol (82.93 g) de K_2CO_3 anidro e 6 mmol (2.04 g) de $(\text{Bu})_4\text{N.HSO}_4$ em CHCl_3 (100 mL) foi colocada sob agitação e em refluxo, durante 19 h. A mistura resultante (de cor castanho escuro) foi filtrada e o sólido lavado com CH_2Cl_2 aquecido (entre 35 e 40°C). A solução orgânica foi levada à secura e seguidamente purificada numa coluna cromatográfica de sílica, usando

como eluente uma mistura éter/hexano (1:1). A solução amarela resultante foi concentrada e deixada no frigorífico (ca. 4 °C) durante a noite. O sólido que precipitou foi filtrado e lavado com pentano.

Rendimento: 4.0 g, 34% .C₁₆H₂₂N₆ (298.39). Análise elementar (AE): teórico - C 64.40, H 7.43, N 28.16; experimental -C 64.22, H 7.50, N 28.68. ¹H RMN (300MHz, t.a., DMSO-d₆): δ = 8.30 (s, 1H, CH), 5.94 (s, 3H, H-4), 2.06 (s, 9H, grupos Me na posição 3), 1.94 (s, 9H, grupos Me na posição 5) ppm. FT-IR (KBr): ν = 3131 (m), 3039 (m), 2984 (s), 2956 (s), 2951 (s), 2924 (s), 2869 (m), 1562 (vs), 1471 (s), 1449 (s), 1414 (s), 1376 (s), 1347 (s), 1320 (s), 1274(s), 1252 (s), 1139 (s), 1031 (s), 986 (m), 971 (m), 881 (m), 862(s), 827 (s), 778 (s), 762 (m), 709 (m), 699 (s), 624 (s) cm⁻¹. Raman: ν = 3128, 3096, 2985, 2957, 2925, 2875, 2747, 1561, 1450, 1388, 1026, 591, 217, 194 cm⁻¹.

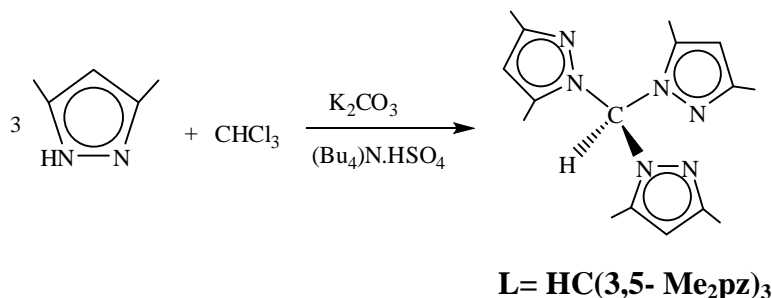


Figura 4.2. Síntese do ligando L.

[MoO₂Cl{HC(3,5-Me₂pz)}]BF₄ (1): A uma solução de [MoO₂Cl₂] (0.50 g, 2.51 mmol) em THF (15 mL) foi adicionado um equivalente de TlBF₄, tendo precipitado imediatamente o sólido branco TlCl. Após agitação da mistura durante 15 min, a solução ligeiramente amarela foi filtrada para outro Schlenk e tratada com 2.51 mmol (0.75 g) de HC(3,5-Me₂pz)₃. Formou-se um precipitado esbranquiçado e a mistura ficou sob agitação durante 1 h à temperatura ambiente. Após agitação do solvente sob pressão reduzida, o precipitado foi lavado três vezes com éter dietílico e levado à secura.

Rendimento: 0.90 g, 65%. C₁₆H₂₂ClMoN₆O₂BF₄ (548.58). Análise elementar (AE): teórico - C 35.03, H 4.04, N 15.31; experimental - C 35.51, H 4.68, N 15.00. ¹H RMN (300.13 MHz, t.a., DMSO-d₆): δ = 8.30 (s, 1H, CH), 5.94 (s, 3H, H-4), 2.06 (s, 9H, CH₃ na posição 3), 1.94 (s, 9H, CH₃ na posição 5) ppm. FT-IR (KBr): ν = 3139 (m), 3015 (m), 2975 (m), 2932 (m), 2871 (m), 1563 (vs), 1459 (s), 1415 (s), 1377 (s), 1303 (s), 1259 (s), 1124 (m), 1082 (sh), 1060 (vs), 1047 (s), 987 (sh), 951 (s, ν_{assim} Mo=O), 916 (vs, ν_{sim} Mo=O), 857

(m), 837 (m), 806 (m), 762 (s), 708 (s), 519 (s), 490 (s), 399 (m), 378 (m), 361 (s), 314 (m) cm^{-1} . Raman: $\nu = 3140, 3015, 2933, 1562, 1461, 1382, 1299, 1160, 1123, 1063, 1048, 1018, 952$ ($\nu_{\text{assim}} \text{Mo=O}$), $944, 918$ ($\nu_{\text{sim}} \text{Mo=O}$), $763, 597, 492, 483, 411, 401, 361, 282, 248, 208 \text{ cm}^{-1}$.

$[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2$ (2) e $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3): A uma solução de **1** (140 mg, 0.26 mmol) em 15 mL de CH_2Cl_2 foi adicionado um largo excesso de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ (150 eq.). A solução amarela resultante foi colocada sob agitação durante duas horas, tendo precipitado um sólido amarelo (complexo **3**). O sólido foi separado por filtração e lavado com éter dietílico. A solução de CH_2Cl_2 foi filtrada novamente e seguidamente tratada com MnO_2 para destruir o excesso de peróxido. Após ter sido filtrada, a solução foi concentrada e adicionou-se éter dietílico que promoveu a precipitação de um sólido branco (complexo **2**). O sólido foi lavado com éter dietílico e n -pentano e seco sob vácuo.

Complexo 2- Rendimento: 0.04 g, 30.0%. $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{F}_8\text{Mo}_2\text{N}_{12}\text{O}_5$ (1042.26). Análise elementar (AE): teórico - C 36.88, H 4.26, N 16.13; experimental - C 36.65, H 4.60, N 16.07. ^1H RMN (300MHz, r, DMSO- d_6): $\nu = 8.31$ (s, 2H, CH), 5.95 (s, 6H, H-4), 2.07 (s, 18H, CH_3 na posição 3), 1.95 (s, 18H, CH_3 na posição 5) ppm. FT-IR (KBr): $\nu = 3129$ (w), 2980 (sh), 2896 (w), 2778 (w), 2666 (w), 1562 (vs), 1459 (s), 1415 (m), 1379 (vs), 1303 (s), 1263 (s), 1071 (sh), 1046 (vs), 993 (w), 945 (s), 916 (vs), 859 (s), 766 (vs), 704 (m), 630 (m), 533 (m), 521 (m), 490 (m), 484 (sh), 394 (s), 323 (s) cm^{-1} .

Complexo 3- Rendimento: 0.024 g, 27%. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$ (690.32). Análise elementar (AE): teórico - C 27.84, H 4.38, N 12.17; experimental - C 28.08, H 3.55, N 12.12. ^1H RMN (300 MHz, t.a., DMSO- d_6): $\delta = 8.31$ (s, 1H, CH), 5.95 (s, 3H, H-4), 2.08 (s, 9H, CH_3 na posição 3), 1.95 (s, 9H, CH_3 na posição 5) ppm. FT-IR (KBr): $\nu = 3139$ (w), 3068 (sh), 2976 (w), 2921 (w), 2848 (sh), 1564 (s), 1460 (s), 1414 (m), 1380 (w), 1302 (s), 1266 (s), 1156 (sh), 1121 (w), 1083 (w), 1046 (s), 985 (m), 954 (vs), 915 (s), 862 (m), 794 (m), 760 (m), 702 (w), 629 (w), 567 (w), 489 (w), 434 (w), 394 (w), 354 (w), 320 (m) cm^{-1} . Raman: $\nu = 3142, 2929, 1463, 1382, 1304, 986, 948, 920, 597, 286, 205 \text{ cm}^{-1}$.

[MoO₃{HC(3,5-Me₂pz)₃}] **4**: Uma suspensão de **1** (0.85 g, 1.5 mmol) em 40 mL de água foi colocada em refluxo durante 2 h. Obteve-se um precipitado branco, que foi lavado com água, acetona e pentano e seco sob vácuo.

Rendimento: 0.35 g, 51%. C₁₆H₂₂MoN₆O₃(442.32). Análise elementar (AE): teórico - C 43.45, H 5.01, N 19.00; Mo 22.0; experimental -C 43.58, H 5.05, N 18.84; Mo 20.5. FT-IR (KBr): ν = 3133 (m), 3103 (m), 2999 (w), 2987 (w), 2956 (m), 2921 (m), 1565 (vs), 1461 (s), 1409 (m), 1385 (s), 1304 (vs), 1260 (vs), 1115 (s), 1042 (vs), 992 (s), 899 (vs), 861 (vs), 840 (sh), 781 (s), 703 (vs), 667 (m), 631 (m), 602 (m), 490 (m), 384 (s), 366 (m), 350 (m), 328 (w), 275 (m) cm⁻¹. Raman: ν = 3135, 2987, 2919, 1566, 1465, 1391, 1057, 898, 862, 849, 603, 351, 242 cm⁻¹.

4.2.3. Identificação da fase e extracção *Le Bail* do pó microcristalino de **4**

Os difractogramas de raios-X de pós foram realizados na Universidade de Aveiro (Rosário Soares) à t.a. num difractómetro Philips MPD X’pert (radiação X Cu K_α 1,2 (λ_1 = 1,540598 Å e 1,544426 Å), equipado com um detector X’Celerator filtrada por Ni e um porta amostras plano, numa configuração óptica Bragg-Brentano (40 kV, 50 mA). As amostras foram analisadas com um passo de 0.02°, de modo contínuo, na gama 4.0 ≤ 2θ ≤ 115.0°. O padrão obtido foi indexado aplicando o programa de indexação de pós automático DICVOL04¹³, seleccionando as primeiras trinta reflexões mais intensas e bem resolvidas (localizadas usando o algoritmo de busca de pico baseado na derivada da curva do padrão de raios-X, fornecido com Fullprof.2k) e com um erro absoluto fixo em cada linha de 2θ=0.03°.

Figuras de mérito: M(30)¹⁴=40.9 e F(30)¹⁵=103.7; deslocamento do zero 2θ = 0.0008°. A análise das extinções sistemáticas foi realizada usando o software CHECKCELL¹⁶, que permitiu a identificação inequívoca do grupo espacial *Pnma* ortorrômbico como o mais adequado para descrever a estrutura cristalina de **4**.

A análise de *Le Bail* do padrão de difracção de raios-X de pós foi realizada recorrendo ao software Fullprof.2k^{17, 18}. O *background* foi determinado pela interpolação linear entre os pontos “pivot” consecutivos (seleccionados manualmente). As funções típicas do perfil pseudo-Voigt [PV=ηL+(1-η)G], juntamente com dois parâmetros de

correção da assimetria, foram escolhidos para gerar as formas das linhas dos picos de difracção simulados.

A dependência angular da largura a meia altura (FWHM de *full-width-at-half-maximum*) dos picos de reflexão foi também tida em conta usando a função de correção Caglioti ¹⁹.

4.2.4. DRX de monocristal

A Tabela 4.1 reúne todos os detalhes respeitantes à aquisição dos dados de raios-X, dados do cristal e detalhes de refinamento da estrutura para os cristais de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**) e de $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Os cristais de (**2**) e (**3**) foram recolhidos do meio de cristalização e imersos imediatamente num óleo de vácuo perfluoroéter FOMBLIN Y, viscoso (LVAC 140/13) da Sigma-Aldrich, de modo a evitar a degradação por evaporação do solvente. Os cristais foram colocados (separadamente) num Hampton Research CryoLoop com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss ²⁰. Os dados foram adquiridos num difractómetro Bruker, modelo X8 Kappa APEX II, com um detector de área CCD e radiação Mo K $_{\alpha}$ monocromada com um filtro de grafite ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). O aparelho era controlado pelo software APEX2 ²¹ e estava equipado com um crióstato da Oxford Cryosystems, modelo Series 700, monitorizado remotamente usando o software Cryopad ²².

As imagens foram processadas usando o software SAINT+ ²³ e os dados corrigidos para absorção pelo método semiempírico de aquisições múltiplas implementado no SADABS ²⁴. Enquanto a estrutura do complexo **2** foi resolvida através do algoritmo de síntese Patterson implementado em SHELXS-97 ²⁵, permitindo a localização imediata dos centros metálicos Mo⁶⁺, a de **3** foi resolvida por métodos directos SHELXS-97, o que facultou a localização directa da maioria dos átomos mais pesados ^{25, 26}. Para ambas as estruturas, os restantes átomos, que não os de hidrogénio, foram localizados em mapas de diferenças de Fourier calculados a partir de sucessivos ciclos de refinamento em F^2 de mínimos quadrados com matriz completa usando o SHELXL-97 ^{26, 27}. Todos os átomos de H foram refinados com sucesso usando parâmetros de deslocamento anisotrópico,

exceptuando os respeitantes aos seis aniões BF_4^- independentes cristalograficamente em **2**. Para as duas estruturas, os átomos de H ligados ao C foram localizados nas posições idealizadas usando instruções *HFIX* apropriadas em SHELXL: 43 para os aromáticos, 13 para os carbonos terciários e 137 para os grupos metilo terminais pertencentes aos ligandos $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$. Todos estes átomos foram incluídos em ciclos de refinamento sucessivos numa aproximação *riding-motion* com parâmetros de deslocamento térmico isotrópico (U_{iso}) fixados a 1.2 (aromáticos e terciários) ou 1.5 (grupos CH_3) vezes U_{eq} do átomo de carbono a que estão ligados. No complexo **3** os átomos de hidrogénio associados às moléculas de água (coordenadas e não coordenadas) foram visíveis nos mapas de diferenças de Fourier e incluídos no modelo final da estrutura durante os estágios subsequentes de refinamento com distâncias O–H e $\text{H}\cdots\text{H}$ restringidas a 0.95(2) e 1.55(2) Å, respectivamente. Este procedimento assegurou uma geometria energeticamente razoável para estas moléculas. Os átomos foram tratados usando uma aproximação *riding-motion* com um parâmetro de deslocamento térmico isotrópico (U_{iso}) igual a $1.5 \times U_{\text{eq}}$ do átomo de oxigénio mais próximo.

Em **2**, um total de seis aniões BF_4^- independentes cristalograficamente foram directamente localizados em mapas de diferenças de Fourier e estes foram incluídos num modelo estrutural com ocupação total dos espaços e restrições geométricas rígidas (distâncias tetraédricas B–F e $\text{F}\cdots\text{F}$ restringidas aos valores comuns), de modo a assegurar ambientes aceitáveis para estas unidades. Esta estrutura contém seis vazios internos [o mais largo centrado a (1/2 0 1/2)], cuja maioria parece conter moléculas de solvente de forma desordenada (éter dietílico e *n*-pentano). As tentativas em localizar e modelar estas moléculas de solvente foram infrutíferas, devido à considerável densidade electrónica dispersa dentro das cavidades. Adicionalmente, a ausência de picos de densidade electrónica bem definidos originou refinamentos estruturais instáveis, mesmo quando se aplicaram limitações geométricas rígidas para as unidades do solvente incluídas. Neste estágio, os factores de fiabilidade estrutural convergiram para $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.1471$ e $wR2$ (todos os dados) = 0.2886. PLATON^{28, 29} estimou que o volume acessível de solvente residual incluía cerca de 1093 Å³ (cerca de 15.6% do volume total da célula unitária) (Figura V.5-Anexo V). A gama de dados originais foi matematicamente tratada usando *SQUEEZE*³⁰, com o objectivo de remover a contribuição destas moléculas desordenadas. Recentemente, estimou-se que as cavidades supramencionadas poderão conter cerca de

527 electrões. A lista de reflexões livres de solvente calculadas foi usada para refinamentos estruturais posteriores que convergiram para a estrutura livre de solvente aqui referida com os factores de fiabilidade sumarizados na Tabela 4.1.

Os estados de oxidação dos centros metálicos de molibdénio em **2** foram também investigados usando PLATON com o objectivo de, por um lado, excluir a presença de catiões no volume acessível para os solventes para o qual a densidade electrónica foi investigada (ver acima) e, por outro, para confirmar a presença de aniões BF_4^- cristalograficamente independentes. Estes cálculos foram baseados nas valências das interacções Mo–O e Mo–N (usando as distâncias das ligações medidas) e seguem de perto os modelos teóricos de Brese & O’Keefe³¹ e Brown & Altermatt³². As somas das valências das ligações em cada posição atómica foram as seguintes (considerando um estado de oxidação +6 para cada centro metálico): Mo(1) +6.26; Mo(2) +6.09; Mo(3) +6.18; Mo(4) +6.10; Mo(5) +6.00; Mo(6) +6.09. Estes resultados sugeriram claramente que o estado de oxidação de todos os centros metálicos independentes cristalograficamente era, de facto, +6.

O mapa de diferenças de Fourier mostrou para **2**, o maior pico ($3.774 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) e o buraco ($-2.835 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) localizados a 0.07 \AA e 0.12 \AA de F(1) e F(20), respectivamente; para **3**, o pico ($0.461 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) e o buraco ($-0.823 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) foram posicionados a 0.72 \AA e 0.66 \AA de C(6) e Mo(2), respectivamente.

O software usado para as figuras foi o Crystal Impact Diamond.

Tabela 4.1. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina para os complexos $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\})_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**) e $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

	2 (SQUEEZE)	3
Fórmula	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Mo}_2\text{N}_{12}\text{O}_5 \text{ B}_2\text{F}_8$	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$
Massa molecular relativa	1042.29	690.34
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	17.9727(5)	12.7169(6)
$b / \text{\AA}$	18.8894(5)	15.6739(8)
$c / \text{\AA}$	23.4086(7)	13.9182(7)
$\alpha / ^\circ$	73.354(2)	—
$\beta / ^\circ$	75.827(2)	115.405(2)
$\gamma / ^\circ$	68.6830(10)	—
Volume / \AA^3	7004.4(3)	2505.9(2)
Z	6	4
$D_c / \text{g cm}^{-3}$	1.483	1.830
Tamanho do cristal/mm	$0.14 \times 0.12 \times 0.12$	$0.20 \times 0.16 \times 0.06$
Tipo de cristal	Blocos incolores	Placas amarelas
Temperatura / $^\circ\text{C}$	-123 $^\circ\text{C}$	-93 $^\circ\text{C}$
$F(000)$	3156	1392
m / mm^{-1}	0.618	1.071
Gama de θ	3.55 a 25.35	3.55 a 29.13
Gama de índices	$-21 \leq h \leq 21; -22 \leq k \leq 22;$ $-28 \leq l \leq 25$	$-17 \leq h \leq 17; -21 \leq k \leq 21;$ $-19 \leq l \leq 18$
Reflexões recolhidas	190551	66423
Reflexões independentes	25019 ($R_{\text{int}} = 0.0769$)	6731 ($R_{\text{int}} = 0.0357$)
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$] ^[a,b]	$R_1 = 0.0836; wR_2 = 0.2531$	$R_1 = 0.0247; wR_2 = 0.0508$
Índices R finais (todos os dados) ^[a,b]	$R_1 = 0.1122;$ $wR_2 = 0.2712$	$R_1 = 0.00498;$ $wR_2 = 0.0572$
Pico e buraco/e \AA^{-3}	3.774 e -2.835	0.461 e -0.823

$$[a] R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad [b] wR2 = \sqrt{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right] / \sum \left[w(F_o^2)^2 \right]}$$

4.2.5. Epoxidação catalítica de olefinas

A epoxidação do *cis*-cicloocteno em fase líquida realizou-se em atmosfera de ar em microreactores de borossilicato equipados com agitadores magnéticos e uma válvula para permitir a amostragem. Tipicamente, adicionaram-se aos reactores o complexo metálico (quantidade equivalente a 16 μmol de molibdénio), 1.6 mmol de Cy e 2.75 mmol de oxidante, após o que os reactores foram imersos num banho de óleo termostatzado, a 55 °C (este instante foi considerado o instante inicial ou tempo zero). Os oxidantes usados foram: *t*BHP_{dec}, *t*BHP_{aq} e H₂O₂aq. As reacções foram realizadas sem adição de co-solvente ou usando 2 mL DCE ou 100 μL de um LI ([bmim]BF₄) ou [bmpy]BF₄), como co-solventes. Os sistemas complexo metálico/LI foram recuperados após o primeiro *batch* de 24 h, de acordo com o referido na secção 3.2.4.

Em alguns dos testes catalíticos removeu-se a água presente na solução Cy/*t*BHP usando peneiros moleculares 4Å activados (180 °C, vácuo, 2 h), antes da adição do complexo metálico e do aquecimento.

Para os ensaios sem co-solvente ou com DCE, após um *batch* catalítico de 24 h, as fases sólidas e líquidas foram separadas por centrifugação ; o sólido foi lavado cuidadosamente com *n*-pentano e seco à temperatura ambiente durante uma noite, antes da caracterização e reutilização. As reacções catalíticas foram monitorizadas por cromatografia gasosa (V3900 GC-FID) usando uma coluna capilar (DB-5, 30 m x 0.25 mm).

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Síntese

O complexo [MoO₂Cl{HC(3,5-Me₂pz)₃}]BF₄ (**1**) foi sintetizado através da adição de 1 equivalente do ligando HC(3,5-Me₂pz)₃ à solução de [MoO₂Cl(THF)₃]BF₄ em THF. A difusão lenta de éter dietílico numa solução concentrada de **1** em MeCN originou cristais que foram analisados por DRX. No entanto, a análise dos dados revelou a formação do

dímero simétrico de dioxomolibdênio(VI) $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2$ (**2**), para além do complexo mononuclear de dioxomolibdênio(VI).

Com a finalidade de obter um maior conhecimento acerca das espécies activas envolvidas na epoxidação catalítica de olefinas com o complexo **1**, foi realizada, em separado, a reacção de **1** em CH_2Cl_2 com um largo excesso (150 eq.) do oxidante *t*BHP, com agitação à t.a. Formou-se uma mistura contendo um sólido amarelo identificado como sendo o dímero assimétrico $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**), obtido com 27% de rendimento (Figura 4.3). Os cristais de **3** foram obtidos por recristalização deste sólido num Schlenke: após dissolução do complexo em CH_2Cl_2 , adicionou-se uma camada de pentano e, por fim e sem agitação, adicionou-se éter muito cuidadosamente, após o que o Schlenk ficou sob repouso.

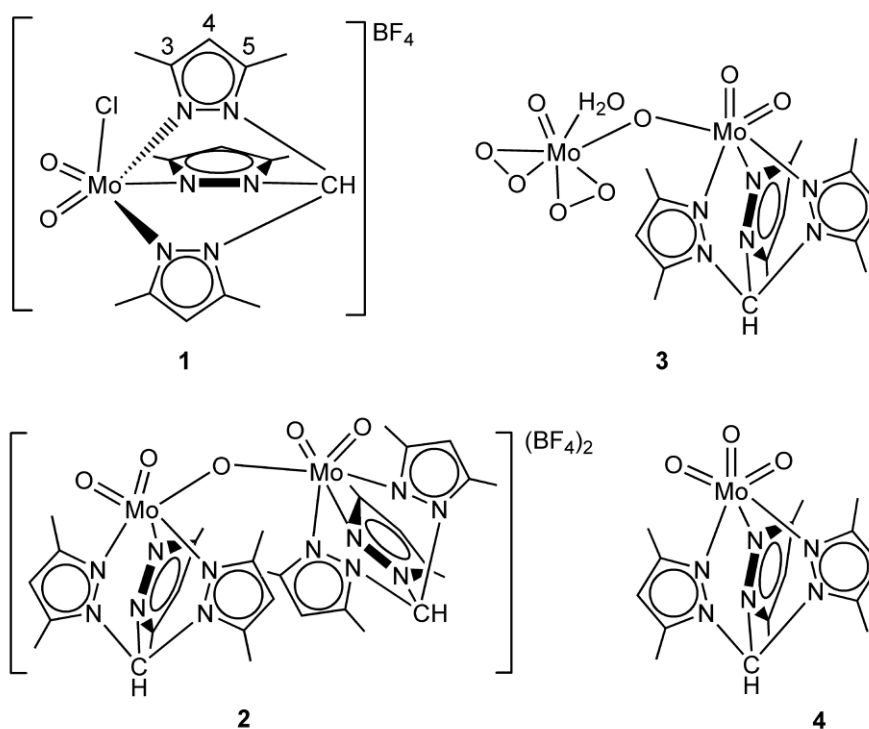


Figura 4.3. Complexos de molibdênio **1**, **2**, **3** e **4** (a numeração no complexo **1** foi a usada na análise dos dados ^1H RMN).

A adição de éter dietílico ao filtrado de CH_2Cl_2 levou à precipitação de um sólido branco, identificado (por espectroscopias FT-IR, Raman e ^1H RMN e análise elementar) como sendo o complexo **2**, obtido com um rendimento de 30%. O complexo **1** pode ter

sido transformado em **2** por hidrólise das ligações Mo-Cl e dimerização das espécies metálicas resultantes (de referir que a solução de *t*BHP_{dec} foi usada tal como recebida e contém até 4% (m/m) de água).

Vários dímeros do tipo $[\{\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{L})_{n/2}\}_2(\mu\text{-O})]$ (L=ligando monodentado ou bidentado) foram preparados de uma maneira análoga, partindo de monómeros do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_{n/2}]$ em água ou em sistemas contendo água e na ausência ou presença de *t*BHP^{33, 34}.

Os espectros de FT-IR e Raman (secção 4.2.2) de **1** exibem bandas fortes a $951 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ e $917 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ que foram atribuídas às vibrações simétricas e assimétricas do alongamento Mo=O, respectivamente, da fracção *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$. As bandas intensas entre 1200 e 1600 cm^{-1} devem-se à presença do ligando tridentado tris(3,5-dimetilpirazolil)metano, ou seja, às vibrações de alongamento do anel pirazolilo a 1563 cm^{-1} e uma absorção muito forte e larga centrada a 1060 cm^{-1} atribuída às $\nu(\text{B-F})$ dos aniões tetrafluoroborato. O complexo **2** exhibe um espectro de FT-IR muito similar ao de **1** na gama $900\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, com as vibrações de alongamento das ligações Mo=O localizadas a 916 e 945 cm^{-1} e $\nu(\text{B-F})$ a cerca de 1070 cm^{-1} (Secção 4.2.2). Uma banda de intensidade média a 361 cm^{-1} nos espectros FT-IR e Raman de **1** foi atribuída ao modo de alongamento de Mo-Cl. Como esperado, esta banda não está presente no espectro do complexo **2**.

O complexo **1** exhibe uma banda de intensidade média a 762 cm^{-1} no espectro FT-IR, que diz respeito ao ligando. A banda correspondente no espectro de **2** (766 cm^{-1}) surge com muito maior relativa intensidade, o que se pode atribuir a uma sobreposição de bandas relativas ao ligando L e à vibração $\nu(\text{Mo-O-Mo})$. Esta última atribuição é consistente com os dados da literatura para outros dímeros dioxo(μ -oxo)molibdénio, em que as bandas intensas relativas a $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ surgem na região $750\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ do espectro FT-IR^{10, 33, 34}.

Para o complexo **3** são de assinalar duas bandas fortes a 760 e 794 cm^{-1} no espectro FT-IR, atribuídas ao ligando e a $\nu(\text{Mo-O-Mo})$, respectivamente (Secção 4.2.2). O fragmento *cis*- $[\text{MoO}_2]^{2+}$ em **3** origina duas vibrações fortes do alongamento de Mo=O a 915 e 954 cm^{-1} no espectro FT-IR (920 e 948 cm^{-1} no espectro de Raman), semelhante ao observado para **1**. As bandas a 985 [fortes no Raman (não observadas para **1**), fracas para Raman], 862 (média no FT-IR) e 567 (média no FT-IR) são atribuídas às vibrações $\nu(\text{Mo=O})$, $\nu(\text{O-O})$ e $\nu(\text{Mo-O})$, respectivamente, do fragmento oxodiperoxo. O espectro FT-

IR de **3** não contém bandas relativas a $\nu(\text{B-F})$, o que é consistente com o facto de o complexo ser neutro.

O espectro do **4** exhibe três absorções $\nu(\text{Mo=O})$ a 899, 861 e 840 cm^{-1} , o que corrobora com o referido por Enemark *et al.* para o mesmo complexo, que foi preparado com 40% de rendimento através da oxidação exaustiva de $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ com ácido nítrico⁹.

Por SEM (com mapeamento por EDS) verificou-se que **1**, na sua forma de pós, consiste em agregados irregulares compostos por algumas cristalites com geometria do tipo prisma triangular (Figura 4.4).

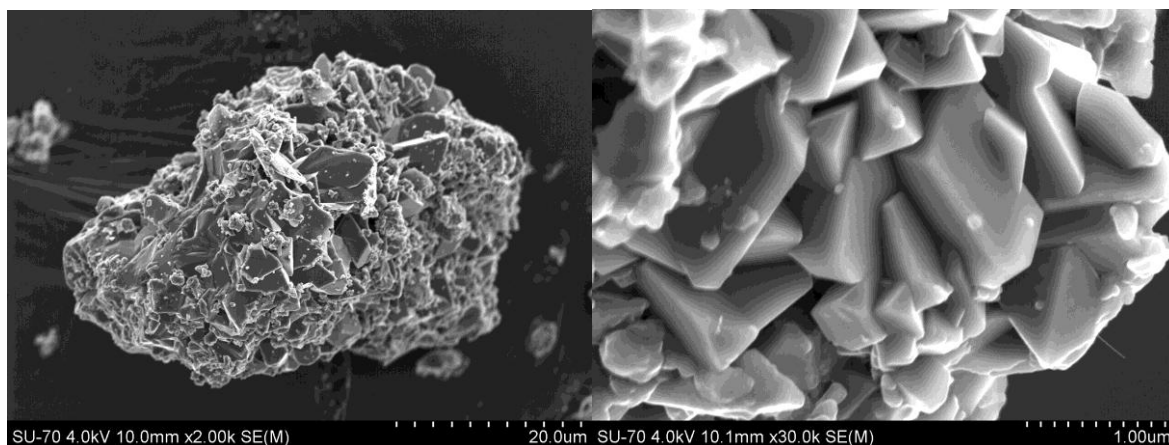


Figura 4.4. Imagens SEM do complexo **1**.

Por EDS confirmou-se a presença de Mo, F e Cl na estrutura de **1** e parece haver uma distribuição homogénea destes elementos, como seria de esperar (Figura 4.5).

O complexo **2** consiste em aglomerados de partículas irregulares com menos de 500 nm de largura e de hastes com filamentos de largura entre ca. 50-120 nm e comprimentos entre ca. 2.8-5.5 μm (Figura 4.6).

Para as partículas irregulares e para as hastes verificou-se a presença de Mo e F, mas não de Cl, por mapeamento EDS.

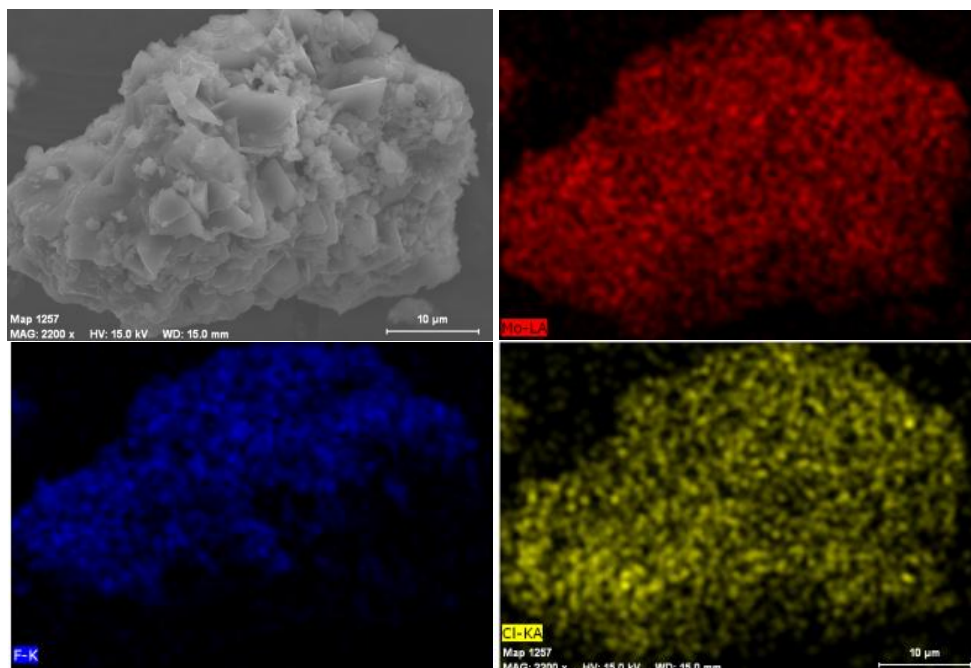


Figura 4.5. Mapeamento por EDS do complexo **1** (vermelho-Mo, azul-F e amarelo-Cl).

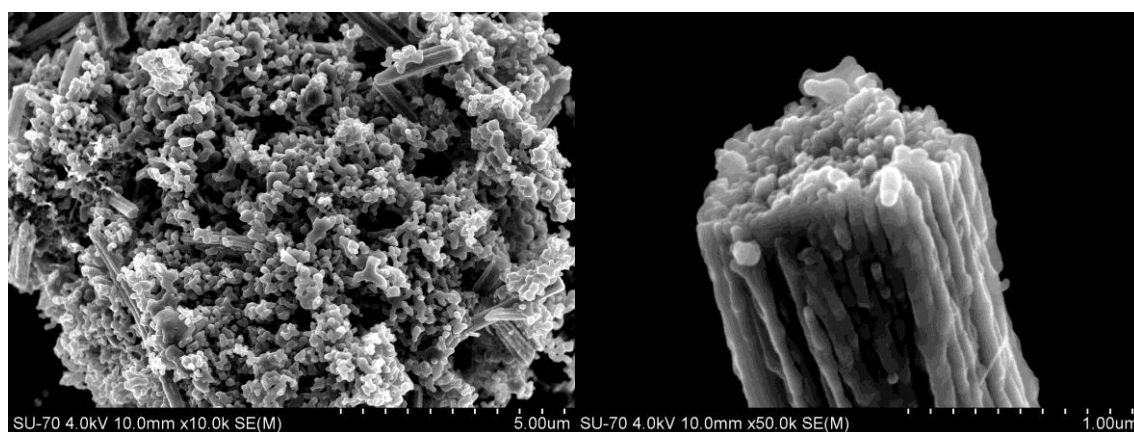


Figura 4.6. Imagens SEM do complexo **2**.

As imagens SEM mostraram que o complexo $[\text{MoO}_3\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ (**4**) consiste em aglomerados de cristalites pseudo-cúbicas de ca. 0.5-1 μm de largura (Figura 4.7). O mapeamento por EDS de Mo sugere uma dispersão homogênea do metal (Figura 4.8).

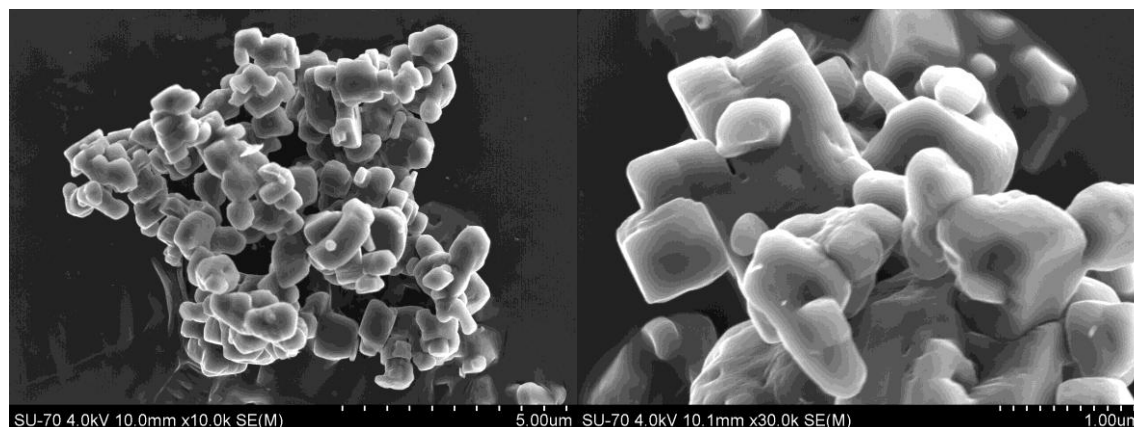


Figura 4.7. Imagens SEM do complexo **4**.

A análise de Le Bail do padrão de difracção de raios-X de pós de **4**, recorrendo ao software Fullprof.2k^{17, 35}, permitiu obter os parâmetros da célula unitária (geometria e comprimentos relativos ao grupo espacial ortorrômbico *Pnma*) (Figura 4.9): $a = 16.7349(5) \text{ \AA}$, $b = 13.6380(4) \text{ \AA}$, $c = 7.8513(3) \text{ \AA}$ ($R_{\text{Bragg}} = 1.13\%$ e $\chi^2 = 0.927$).

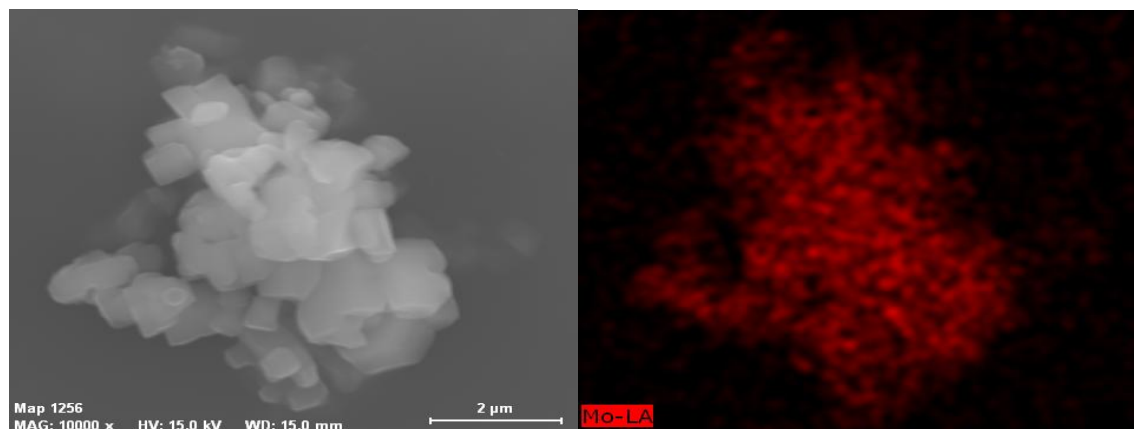


Figura 4.8. Imagens de SEM (esquerda) e mapeamento por EDS de Mo (direita, a vermelho) para o complexo **4**.

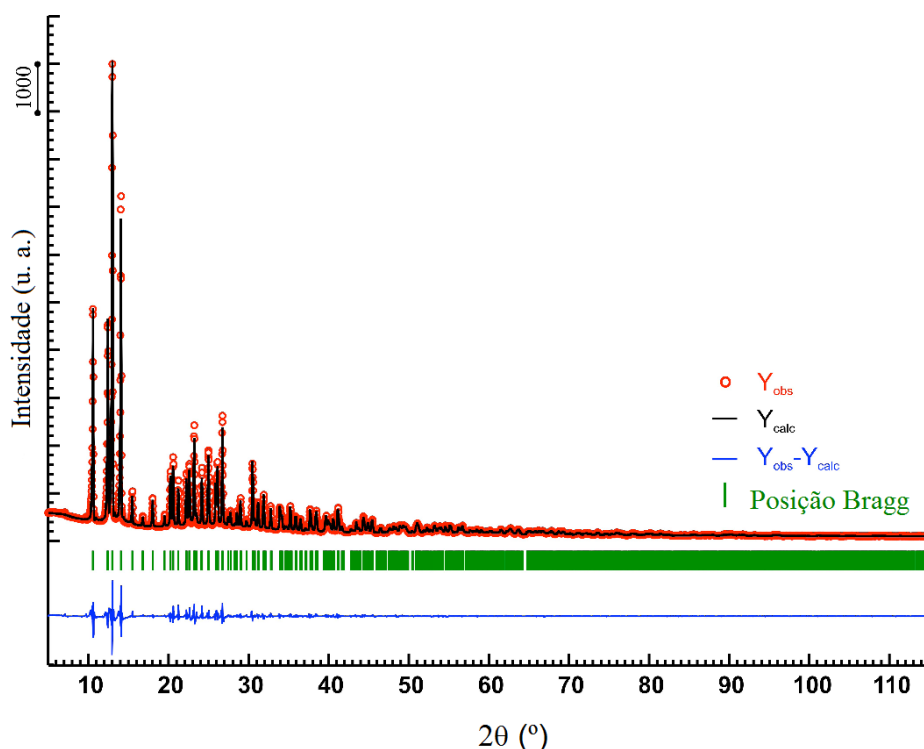


Figura 4.9. Dados experimentais (\circ), ajuste do perfil do padrão de difracção de raios X de pós completo usando a extracção de Le Bail (linha a preto) e a diferença entre os padrões de difracção de raios X (linha a azul) do pó microcristalino de **4**. As barras verticais (a verde) indicam as posições angulares das reflexões de Bragg permitidas para o grupo espacial $Pnma$.

4.3.2. DRX de monocristal

Os complexos **2** e **3** foram isolados como cristais, o que permitiu uma descrição cristalográfica completa por difracção de raios-X. Estes foram identificados como $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**) e $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**), respectivamente. O complexo **2** cristaliza segundo um grupo espacial triclínico $P\bar{1}$ com três unidades catiónicas $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ cristalograficamente independentes e seis aniões BF_4^- a constituir a unidade assimétrica. O complexo **3** cristaliza segundo um grupo espacial monoclínico $P2_1/c$ como um complexo neutro $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ e três moléculas de água de cristalização que formam a unidade assimétrica (Figura V.1, Anexo V). De referir que, na

sua forma de pós, o complexo **3** parecia não conter uma quantidade de água tão significativa (baseado nos resultados de ATR FT-IR do **3** na forma de pó), possivelmente devido à secagem eficiente do mesmo (sob vácuo, conforme descrito na parte experimental).

Devido às características similares das três unidades de complexos cristalograficamente independentes em **2**, a discussão focou-se principalmente no complexo catiónico que é formado por Mo(1) e Mo(2). A menos que seja especificado, estas hipóteses são válidas para os restantes complexos cristalograficamente independentes. As gamas dos comprimentos e ângulos de ligação para os ambientes de coordenação dos seis átomos de molibdénio presentes no cristal **2** estão registados na Tabela 4.2, enquanto as distâncias das ligações e os ângulos seleccionados envolvendo todos os centros de Mo estão sumariados nas tabelas V.1 e V.2 (Anexo V), respectivamente. Os dois centros Mo(VI) em $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ têm ambientes de coordenação octaédricos distorcidos idênticos $\{\text{MoN}_3\text{O}_3\}$, estando estes conectados a três átomos N de um ligando $\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3$, dois grupos oxo terminais e um grupo μ -oxo em ponte (Figura 4.10a). O elevado grau de distorção observado nas geometrias octaédricas foi confirmado pelas distâncias das ligações e os ângulos octaédricos internos: como esperado, para todas as unidades cristalográficas independentes, a gama de distâncias Mo=O surgiu entre 1.664(6) e 1.709(5) Å, sendo nitidamente mais pequenas que as distâncias Mo–O–Mo das pontes μ -O que se encontram na gama 1.886(5)-1.896(5) Å.

Tabela 4.2. Gama de comprimentos de ligação e ângulos para os ambientes de coordenação dos seis átomos de molibdénio presentes em $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**).

Mo=O	1.664(6)-1.709(5) Å
Mo–O–Mo (pontes μ -O)	1.886(5)-1.896(5) Å
Mo–N <i>trans</i> ao Mo=O terminal	2.289(6)-2.325(7) Å
Mo–N <i>trans</i> às pontes μ -O	2.213(6)-2.234(6) Å
Ângulos octaédricos <i>cis</i> (N,O)–Mo–(N,O)	74.4(2)-104.6(3)°
Ângulos octaédricos <i>trans</i> (N,O)–Mo–(N,O)	156.8(2)-163.2(3)°

Adicionalmente, os comprimentos das ligações Mo–N *trans* relativamente às ligações terminais M=O [2.289(6) a 2.325(7) Å] são maiores que os das ligações em posição *trans* relativamente às pontes μ -O [2.213(6)-2.234(6) Å], o que é provavelmente uma consequência directa do conhecido efeito *trans* de Mo=O. Os ângulos octaédricos internos (N,O)–Mo–(N,O) *cis* e *trans* encontram-se nas gamas 74.4(2)-104.6(3)° e 156.8(2)-163.2(3)°, respectivamente (Tabela 4.2), consideravelmente afastados dos valores esperados para os ambientes octaédricos ideais (Tabela 4.2).

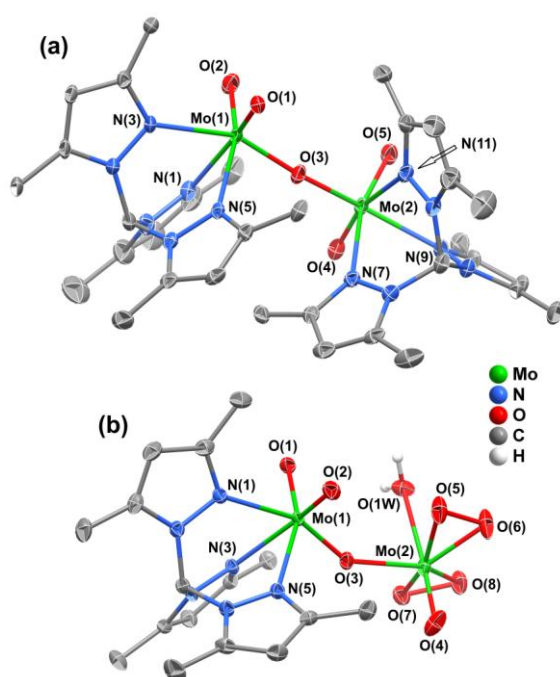


Figura 4.10. Representação esquemática dos complexos binucleares: (a) $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ e (b) $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ presentes nos cristais de **2** e **3**. São apresentadas as identificações atômicas dos átomos que compõem o ambiente de coordenação do molibdénio. Os elipsóides térmicos surgem desenhados com um grau de 50% de probabilidade e omitiram-se os átomos de H ligados ao carbono, por uma questão de simplicidade.

O complexo binuclear assimétrico $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$, Mo(1) tem um ambiente similar ao descrito para **2** e a esfera de coordenação é constituída por três átomos N do ligando orgânico, dois átomos O terminais e um átomo O da ponte

μ_2 -O (Figura 4.10b). A geometria de coordenação global octaédrica bastante distorcida tem comprimentos de ligação de Mo(1)–O,N e ângulos (N,O)–Mo–(N,O) comparáveis com os de **2** (Tabela 4.3).

O centro Mo(2) em **3** é distinto, com um número de coordenação total de sete, {MoO₇}, em que a esfera de coordenação do metal é constituída por um grupo oxo, dois grupos peroxo, uma molécula de água e uma ponte μ -O. Geometricamente pode ser visto como uma bipirâmide pentagonal distorcida, com o plano equatorial composto por quatro átomos O dos dois grupos peroxo [O(5), O(6), O(7) e O(8)], com distâncias Mo(2)–O na gama 1.9345(16)-1.9589(17) Å e pelo átomo de O da ponte μ -O, com uma distância Mo(2)–O(3) de 2.0259(14) Å (Tabela 4.3 e Figura 4.10b).

O empacotamento cristalino dos complexos catiónicos binucleares [{MoO₂(HC(3,5-Me₂pz)₃)}₂(μ -O)]²⁺ no cristal de **2**, mediado por ligações de hidrogénio C–H \cdots O fracas (não representadas; distâncias C \cdots O entre 3.068 e 3.188 Å), conduziu à existência de vazios que foram ocupados por contra-íões BF₄[–] (Figura 4.11 e Figura V.2-Anexo V). O empacotamento cristalino envolve ligações de hidrogénio C–H \cdots F fracas, formadas entre os complexos catiónicos e BF₄[–] (não representadas): todas as distâncias C \cdots F estão na gama 2.925-3.169 Å.

As moléculas de água têm um papel decisivo no empacotamento cristalino do composto **3**. De facto, os átomos de O dos grupos peroxo [O(5), O(6), O(7) e O(8)] e a molécula de água coordenada [O1(W)] que compõem a esfera de coordenação de Mo(2) estão envolvidos numa série de ligações de H O–H \cdots O fortes e direccionais com moléculas de água não coordenadas [O2(W), O3(W) e O4(W)] (Figura 4.12a e Tabela 4.4). Estas estão envolvidas em interacções água-água cooperativas [O(3W)–H(5W) \cdots O(2W)]ⁱⁱ e O(3W)–H(6W) \cdots O(4W)]ⁱⁱⁱ; Figura 4.12b e Tabela 4.4] formando *clusters* angulares do tipo (H₂O)₃. Dois desses *clusters* vizinhos interagem com as moléculas de água coordenadas originando um cluster cíclico compreendendo 8 unidades de água (H₂O)₈³⁶.

Tabela 4.3. Comprimentos das ligações seleccionadas (Å) e ângulos (°) para os ambientes de coordenação dos molibdénios presentes em $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

{Mo(1)N ₃ O ₃ }		{Mo(2)O ₇ }	
Mo(1)–O(1)	1.6986(15)	Mo(2)–O(3)	2.0259(14)
Mo(1)–O(2)	1.7213(15)	Mo(2)–O(4)	1.6785(18)
Mo(1)–O(3)	1.8098(14)	Mo(2)–O(5)	1.9589(17)
Mo(1)–N(1)	2.2865(17)	Mo(2)–O(6)	1.9408(17)
Mo(1)–N(3)	2.3289(17)	Mo(2)–O(7)	1.9538(16)
Mo(1)–N(5)	2.3363(17)	Mo(2)–O(8)	1.9345(16)
		Mo(2)–O(1W)	2.3152(17)
O(1)–Mo(1)–O(2)	103.77(7)	O(3)–Mo(2)–O(4)	94.54(7)
O(1)–Mo(1)–O(3)	105.10(7)	O(3)–Mo(2)–O(5)	87.13(6)
O(1)–Mo(1)–N(1)	88.58(7)	O(3)–Mo(2)–O(6)	131.31(7)
O(1)–Mo(1)–N(3)	158.91(7)	O(3)–Mo(2)–O(7)	89.45(6)
O(1)–Mo(1)–N(5)	87.82(7)	O(3)–Mo(2)–O(8)	133.34(7)
O(2)–Mo(1)–O(3)	104.69(7)	O(3)–Mo(2)–O(1W)	82.18(6)
O(2)–Mo(1)–N(1)	2.0259(14)	O(4)–Mo(2)–O(5)	102.25(9)
O(2)–Mo(1)–N(3)	1.6785(18)	O(4)–Mo(2)–O(6)	100.40(9)
O(2)–Mo(1)–N(5)	1.9589(17)	O(4)–Mo(2)–O(7)	101.45(8)
O(3)–Mo(1)–N(1)	1.9408(17)	O(4)–Mo(2)–O(8)	101.44(8)
O(3)–Mo(1)–N(3)	1.9538(16)	O(4)–Mo(2)–O(1W)	176.71(7)
O(3)–Mo(1)–N(5)	1.9345(16)	O(5)–Mo(2)–O(6)	44.52(7)
N(1)–Mo(1)–N(3)	2.3152(17)	O(5)–Mo(2)–O(7)	156.24(8)
N(1)–Mo(1)–N(5)	94.54(7)	O(5)–Mo(2)–O(8)	130.33(7)
N(3)–Mo(1)–N(5)	87.13(6)	O(5)–Mo(2)–O(1W)	77.70(7)
		O(6)–Mo(2)–O(7)	131.28(7)
		O(6)–Mo(2)–O(8)	88.54(7)
		O(6)–Mo(2)–O(1W)	81.90(8)
		O(7)–Mo(2)–O(8)	44.62(7)
		O(7)–Mo(2)–O(1W)	78.54(7)
		O(8)–Mo(2)–O(1W)	80.90(7)

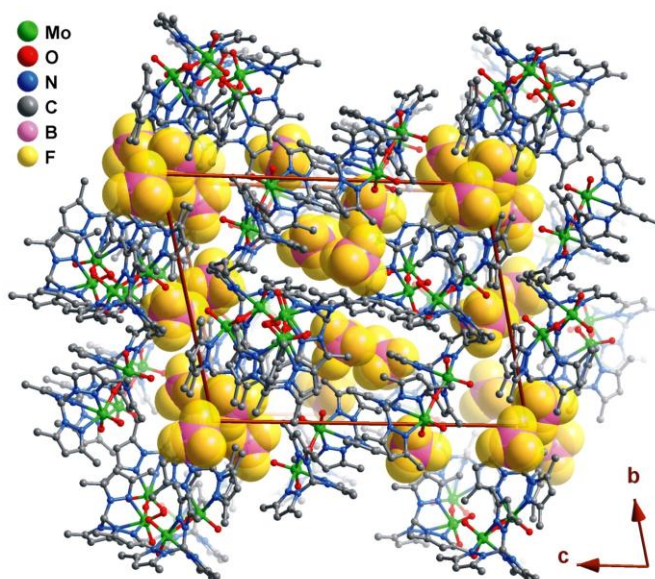


Figura 4.11. Representação do empacotamento cristalino do $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu\text{-O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**) com os complexos catiónicos (modelo bolas e varetas) e os aniões BF_4^- (desenhados como esferas de Van der Waals), visto na perspectiva ao longo da direcção cristalográfica $[100]$. Os átomos de H foram omitidos por uma questão de simplificação.

Tabela 4.4. Geometria das ligações de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em °) para $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cristal de **3**).

D–H···A	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
O(1W)–H(1W)···O(2W)	2.812(2)	168(2)
O(1W)–H(2W)···O(3W)	2.712(3)	172(2)
O(2W)–H(3W)···O(7) ⁱ	2.862(2)	172(2)
O(2W)–H(3W)···O(8) ⁱ	2.996(2)	145(2)
O(2W)–H(4W)···O(2)	2.778(2)	152(3)
O(3W)–H(5W)···O(2W) ⁱⁱ	2.881(3)	173(3)
O(3W)–H(6W)···O(4W) ⁱⁱⁱ	2.854(3)	171(3)
O(4W)–H(7W)···O(5)	2.856(3)	171(3)
O(4W)–H(7W)···O(6)	3.435(3)	142(2)
O(4W)–H(8W)···O(6) ^{iv}	2.976(3)	149(2)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:
 (i) $x, -y+1/2, z-1/2$ (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $-x, -y, -z+1$

Recentemente, vários estudos científicos descreveram tipos distintos de *clusters* de água discretos como tetrâmeros³⁷, hexâmeros³⁸, octâmeros³⁹, decâmeros⁴⁰, dodecâmeros⁴¹ e outros aglomerados maiores⁴²⁻⁴⁴. *Clusters* de água poliméricos, nomeadamente cadeias (1D-)⁴⁵, algumas camadas (2D-)⁴⁶ e várias redes de 3D-*clusters*⁴⁷⁻⁴⁹ foram também descritos na literatura⁵⁰.

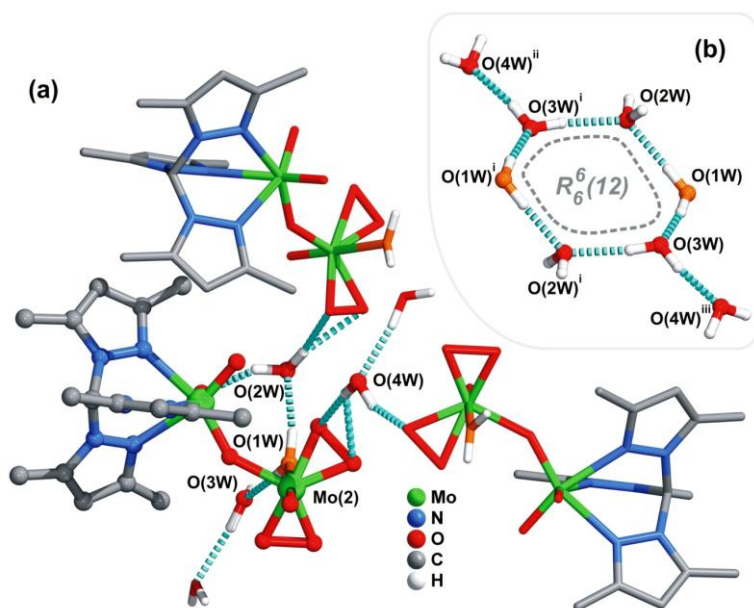


Figura 4.12. Representação esquemática das ligações de hidrogénio (linhas a cheio azul claro) encontradas em $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**): **(a)** ligações de hidrogénio envolvendo todas as moléculas de água e complexos vizinhos interligados (átomos da unidade assimétrica estão representados recorrendo ao modelo bolas e varetas); **(b)** o *cluster* $(\text{H}_2\text{O})_8$, onde os átomos de O representados a vermelho e laranja representam as moléculas de água coordenadas e não coordenadas, respectivamente [transformações simétricas usadas para gerar átomos equivalentes: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $x, -y+1/2, z+1/2$]. Por questões de simplificação apenas estão representados os átomos de H associados com as moléculas de água. A Tabela 4.4 reúne todos os detalhes relevantes da geometria das ligações de hidrogénio.

As camadas individuais empacotam ao longo da direcção $[100]$ da célula unitária (Figura 4.13b), com a coesão estrutural do empacotamento cristalino a ser reforçada pela

presença de ligações de hidrogénio fracas e cooperativas, C–H···O (não representadas), envolvendo grupos CH de uma camada e os átomos O (dos grupos oxo e peroxo e das moléculas de água) da camada adjacente.

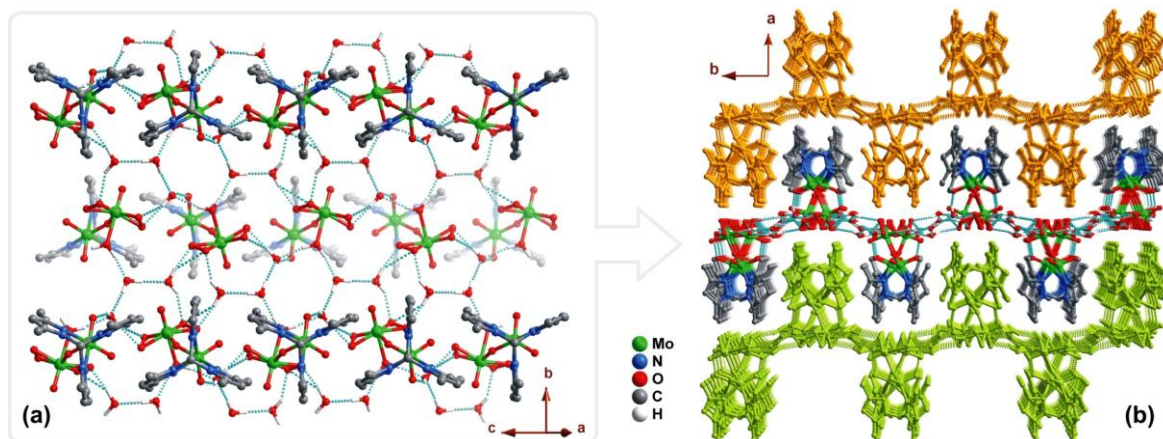


Figura 4.13. Representação (modelo bolas e vareta) das redes 2D de ligações de hidrogénio (camadas infinitas) envolvendo complexos $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ e moléculas de água de cristalização: **a** - camada simples com os complexos em linhas adjacentes representados a tracejado acima e abaixo do plano da camada; **b** - vista da perspectiva da célula unitária do empacotamento das cadeias ao longo da direcção [001] com as redes vizinhas representadas a diferentes cores. As ligações de hidrogénio estão representadas por linhas a tracejado e, para maior clareza, apenas os átomos de H das moléculas de água são apresentados na figura.

Uma característica singular de **3** reside no facto de que as ligações de hidrogénio, O–H···O, que conectam cada complexo individual às moléculas de água de cristalização, conduziram à formação de redes 2D com ligações de hidrogénio, conforme representado na Figura 4.13a. As camadas são construídas por filas paralelas de complexos $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ (apontando para direcções opostas) e interligadas por moléculas de água de cristalização.

4.3.3. Epoxidação catalítica do *cis*-cicloocteno4.3.3.1. Influência de sistemas de solventes usando *t*BHP como oxidante*Testes catalíticos sem co-solvente:*

O desempenho catalítico do $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{BF}_4$ (**1**) foi inicialmente investigado na reacção do *cis*-cicloocteno (Cy) com *t*BHP_{dec} a 55 °C, sem adição de co-solvente, usando uma razão molar Mo:olefina:oxidante de 0.01:1.0:1.7 (Figura 4.14, Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença de **1-4** e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ a 55 °C.

Catalisador	Oxidante	Solvente	Rendimento em CyO às 6 h/24 h		
			(%)		
			Batch 1	Batch 2	Batch 3
1	<i>t</i> BHP _{dec}	-	87/97	86/98	85/99
		[bmim]BF ₄	53/78	64/96	
		[bmpy]BF ₄	48/72	60/88	
	<i>t</i> BHP _{dec} -seco	-	100/100	-	
	<i>t</i> BHP _{aq}	.-	49/72	-	
	<i>t</i> BHP _{aq} -seco ^[a]	-	74/89	-	
	<i>t</i> BHP _{aq}	[bmim]BF ₄	26/41	-	
		[bmpy]BF ₄	22/39	-	
2	<i>t</i> BHP _{dec}	-	88/100	88/99	92/100
		[bmim]BF ₄	79/95	76/99	
		[bmpy]BF ₄	54/81	54/83	
	<i>t</i> BHP _{aq}	-	48/72	-	
3	<i>t</i> BHP _{dec}	-	88/99	-	
4	<i>t</i> BHP _{dec}	-	46/76	-	
[MoO ₂ Cl ₂] [bmim]BF ₄ <i>t</i> BHP _{dec}			80/93	40/72	

[a] Quantidades equimolares de olefina e oxidante.

O complexo **1** não era completamente solúvel sob as condições reacionais, originando uma mistura opaca amarela. O epoxíciclooctano (CyO) foi obtido como único produto com um rendimento de 97% às 24 h de reacção.

A conversão de Cy às 24 h foi desprezável no caso da reacção realizada na ausência de complexo (4%), na ausência de oxidante (0%) ou quando o ligando L (sem metal) foi usado em vez do complexo metálico (3%). Assim, para que a epoxidação catalítica ocorra é necessária a presença simultânea de espécies de molibdénio e do oxidante. Estes resultados estão de acordo com as propostas de mecanismo reaccional discutidas anteriormente, nos Capítulos 2 e 3, para complexos derivados do precursor $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$.

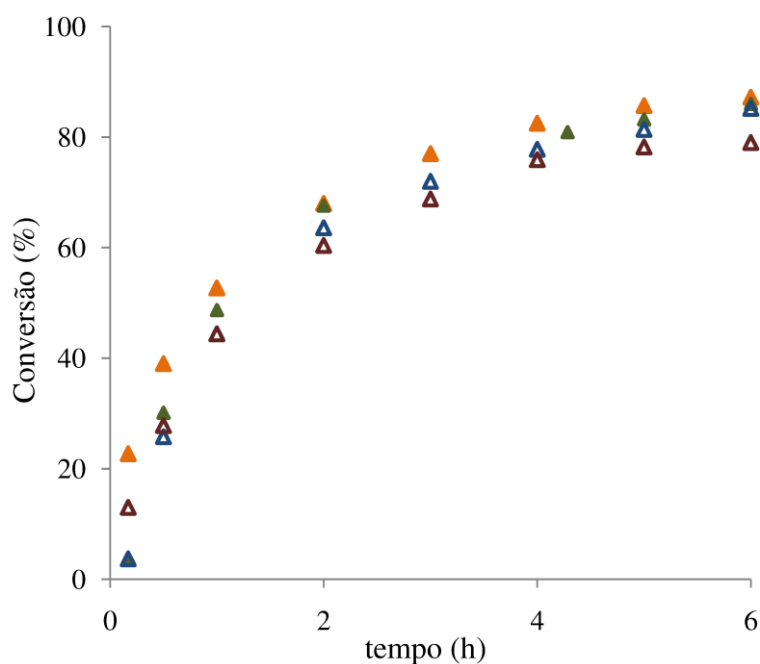


Figura 4.14. Epoxidação do *cis*-cicloocteno a 55 °C para o sistema **1**/*t*BHP_{dec}/sem solvente ((▲) - batch 1; (▲)-batch 2, (▲)-batch 3) e para **1**/ *t*BHP_{dec}/DCE (▲).

No caso do complexo **1**, o rendimento de epóxido às 24 h foi comparável ou superior aos resultados publicados para outros complexos que diferem no contra-íão ou no ligando orgânico (tridentado, base de Lewis), usados como catalisadores na mesma reacção sob condições similares: $[\text{MoO}_2\text{ClL}]\text{Cl}$ originou 75% de CyO ¹¹; $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{Bn}_3\text{Me}_3\text{-tame})]\text{BF}_4$, onde $\text{Bn}_3\text{Me}_3\text{-tame}$ = tribenzil-1,1,1-tris(trimetilaminometil)etano originou cerca de 45%

de CyO ⁵¹ e, no caso do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{HC}(\text{bim})_3)\text{BF}_4]$ com $\text{HC}(\text{bim})_3 = \text{tris}(\text{benzimidazolil})\text{metano}$, obteve-se 93% de CyO ¹².

A mistura reaccional às 24 h consistia num sólido suspenso num líquido amarelo. As fases líquida e sólida foram separadas como descrito na secção 4.2.5, obtendo-se um sólido (de cor bege, **1**-*t*BHP_{dec}) que foi usado em mais dois *batch* de 24 h (Figura 4.14, Tabela 4.5). As curvas cinéticas foram quase coincidentes para os três *batch*, assim como os rendimentos em CyO às 6 h e 24 h. Apenas se verificou um decréscimo da velocidade inicial do primeiro para o segundo *batch* (baseado na comparação da conversão aos 10 min para os dois *batch*: 23% e 4%, respectivamente), que se manteve num terceiro *batch*.

Testes catalíticos usando líquidos iónicos como co-solventes:

Para dissolver completamente o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{BF}_4$ (**1**) e facilitar a reutilização do catalisador, usaram-se os LIs $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ e $[\text{bmpy}]\text{BF}_4$ como co-solventes na reacção do Cy (Figura 4.15, Tabela 4.5). Os critérios da escolha destes LIs foram os seguintes:

- (i) o uso de LIs relativamente baratos e acessíveis;
- (ii) o anião ser o mesmo que o de **1**, no sentido de as misturas reacionais serem o menos complexas possível;
- (iii) requisitos de solubilidade do catalisador e produtos da reacção, para permitir a extracção selectiva de CyO da fase LI/catalisador, usando um solvente de extracção em que o complexo **1** seja aparentemente insolúvel.

Os dois LIs testados deram resultados catalíticos comparáveis sugerindo uma influência pouco relevante do catião do LI na reacção catalítica. O CyO foi sempre o único produto, obtido com um rendimento de 48-53% / 73-78% às 6 h/24 h de reacção. Estes resultados são comparáveis com os referidos na literatura para os sistemas catalíticos $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{L}_3)]\text{Y/LIs}$:

- (i) para $\text{L} = \text{HC}(\text{bim})_3$, 40-80% de rendimento de CyO às 24 h ¹²;
- (ii) para $\text{L}_3 = \text{Bn}_3\text{Me}_3\text{-tame}$, 60-79% de rendimento em CyO às 30 h e o diol correspondente foi formado como subproduto com um rendimento de 11-14% ⁵².

Os sistemas catalisador/LI (LI = $[\text{bmim}]\text{BF}_4$, $[\text{bmpy}]\text{BF}_4$) foram reciclados (os detalhes experimentais encontram-se na secção 3.2.4). Análises de ICP-OES indicaram que

não se extraíram espécies de molibdénio. Às misturas catalisador/LI recuperadas adicionaram-se os reagentes Cy e $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ e a reacção catalítica foi monitorizada num segundo *batch* de 24 h, a 55 °C (Figura 4.15, Tabela 4.5).

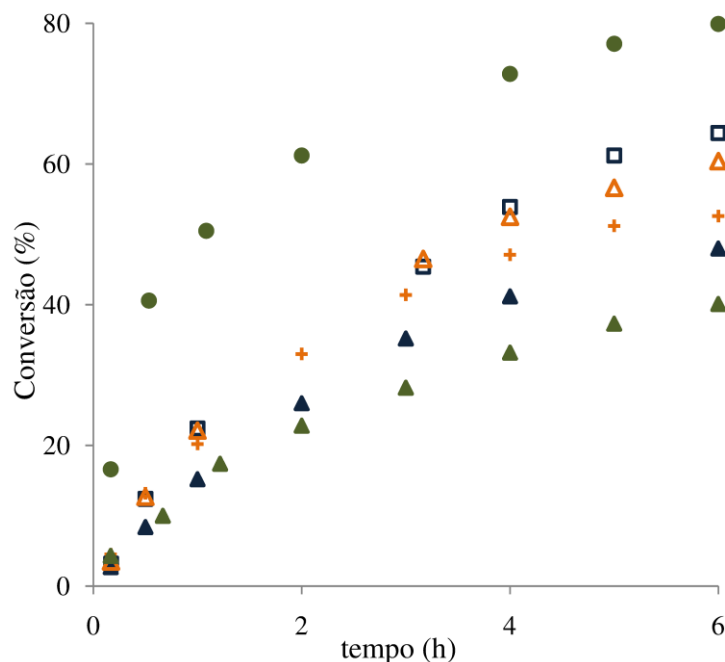


Figura 4.15. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, usando um LI como co-solvente, a 55 °C: **1**/[bmim]BF₄ (*batch* 1 (+) e *batch* 2 (□)); **1**/[bmpy]BF₄ (*batch* 1(▲) e *batch* 2 (△)); [MoO₂Cl₂]/[bmim]BF₄ (*batch* 1(●) e *batch* 2 (▲)).

Para ambas as misturas catalisador/LI obtiveram-se maiores rendimentos em CyO às 6 h/24 h no segundo *batch* (88-97% às 24 h). Estes bons resultados sugerem que a recuperação da mistura catalisador/LI foi muito eficiente, sem ocorrerem perdas de catalisador. O uso de [Mo₂O₄(μ-O){HC(3,5-Me₂pz)₃}₂](BF₄)₂ (**2**) como catalisador para a reacção de Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ usando os LIs [bmim]BF₄ e [bmpy]BF₄ como co-solventes deram rendimentos de epóxido às 24 h de 95 e 81%, respectivamente (Tabela 4.5). À semelhança do observado para o caso do complexo **1**, os dois sistemas **2**/LI puderam ser reciclados (como descrito para **1**) e reutilizados sem perda de actividade catalítica.

Tendo em consideração que [MoO₂Cl₂] foi utilizado como reagente na síntese do complexo **1** e é activo na reacção do Cy (ver Capítulo 2), investigou-se, para efeitos

comparativos, o desempenho do sistema catalítico $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]/[\text{bmim}]\text{BF}_4$ sob condições similares. À semelhança do observado para o caso do complexo **1**, a mistura $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]/\text{LI}$ era homogénea. Verificou-se que a reacção de Cy na presença de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ é mais rápida que a observada para **1**/[bmim]BF₄: 93% e 78% de rendimento em CyO às 24 h, para $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]/[\text{bmim}]\text{BF}_4$ e **1**/[bmim]BF₄, respectivamente. No entanto, em contraste com os sistemas catalíticos **1**/LI e **2**/LI, para o sistema $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]/\text{LI}$ observou-se um decréscimo significativo na velocidade de reacção do primeiro para o segundo *batch* (72% de rendimento de CyO às 24 h) (Tabela 4.5, Figura 4.15). Possivelmente, o ligando L tem um papel importante na estabilidade das espécies activas envolvidas na reacção catalítica. A estabilidade de L em meio oxidante foi descrita anteriormente para o complexo $[\text{MoO}_2\text{CIL}]\text{Cl}$ usado na epoxidação de olefinas ¹¹.

4.3.3.2. Influência da água e meio ácido na estabilidade de **1**

O espectro FT-IR ATR do sólido **1**-*t*BHP_{dec} (cor bege) exhibe diferenças em relação ao espectro do complexo **1** (cor branco) nas gamas 730-1150 e 300-400 cm⁻¹. Abaixo de 730 cm⁻¹ o espectro é semelhante ao do complexo $[\text{MoO}_3\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ (**4**) (Figura 4.16).

Contudo, tendo em consideração também as bandas da região 730-1150 cm⁻¹ não se pode excluir a hipótese de o sólido **1**-*t*BHP_{dec} ser uma mistura de complexos que podem ser **1-4**. Estes resultados indicam que o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{BF}_4$ (**1**) não era estável sob as condições reaccionais usadas, possivelmente devido à presença de água, conforme discutido a seguir.

Realizou-se um ensaio catalítico tendo o cuidado de remover a água presente na mistura (Cy + *t*BHP_{dec}) com recurso a peneiros moleculares (como descrito na secção 4.2.4), antes da adição de **1** aos reagentes e do respectivo aquecimento até 55 °C (ensaio designado por **1**/*t*BHP_{dec}-seco). Observou-se um aumento na velocidade de reacção: 61%/100% de rendimento em CyO aos 10 min/5 h comparado com 23%/86% para **1**/Cy/*t*BHP_{dec} (Figura 4.17).

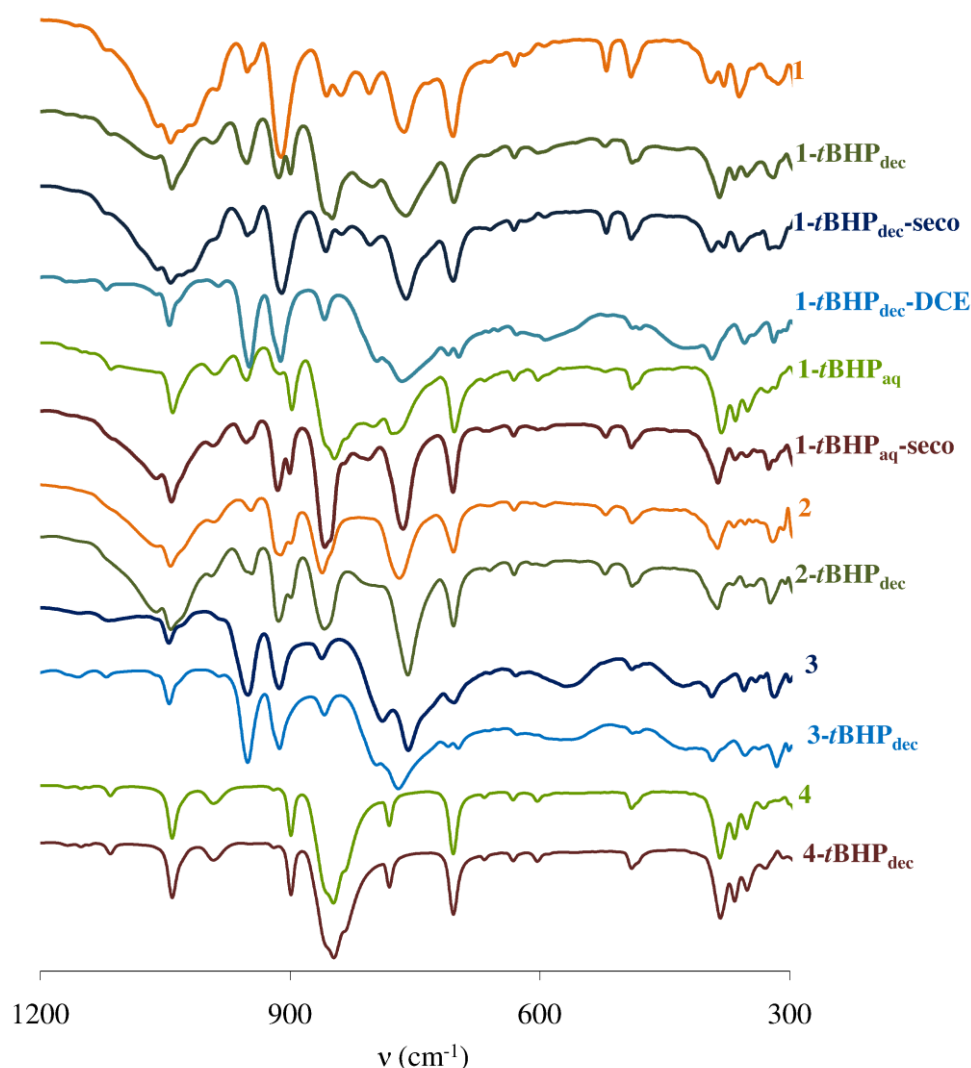


Figura 4.16. Espectros FT-IR ATR (transmitância vs número de onda) dos complexos **1-4** e dos sólidos recuperados da reacção catalítica do *cis*-cicloocteno com *t*BHP, a 55 °C.

O espectro FT-IR ATR do sólido recuperado **1**/*t*BHP_{dec}-seco era semelhante ao do complexo **1** (Figura 4.16). Estes resultados sugerem que a presença da água no meio reaccional é responsável pela transformação do complexo **1** noutras espécies.

Como descrito na secção 4.2.2 da síntese, a reacção de **1** com um largo excesso de *t*BHP_{dec} em CH₂Cl₂ deu origem a um sólido amarelo (complexo **3**) em suspensão num líquido contendo o complexo **2**, enquanto que nos testes catalíticos sem co-solvente se formou um sólido bege em suspensão num líquido amarelo (cor característica do complexo **3**). Realizou-se um teste catalítico de **1** com *t*BHP_{dec} usando DCE (2 mL) como co-

solvente, a 55 °C. Nestas condições formou-se um sólido amarelo (**1-*t*BHP_{dec}-DCE**) em suspensão, à semelhança do que se verificou na experiência da síntese. Os rendimentos em epóxido para esta reacção foram 13%/79%/98% para 10 min/6 h/24 h de reacção, respectivamente (Figura 4.14, até 6 h). O espectro FT-IR ATR do sólido **1-*t*BHP_{dec}-DCE** é bastante similar ao do complexo **3** (Figura 4.16).

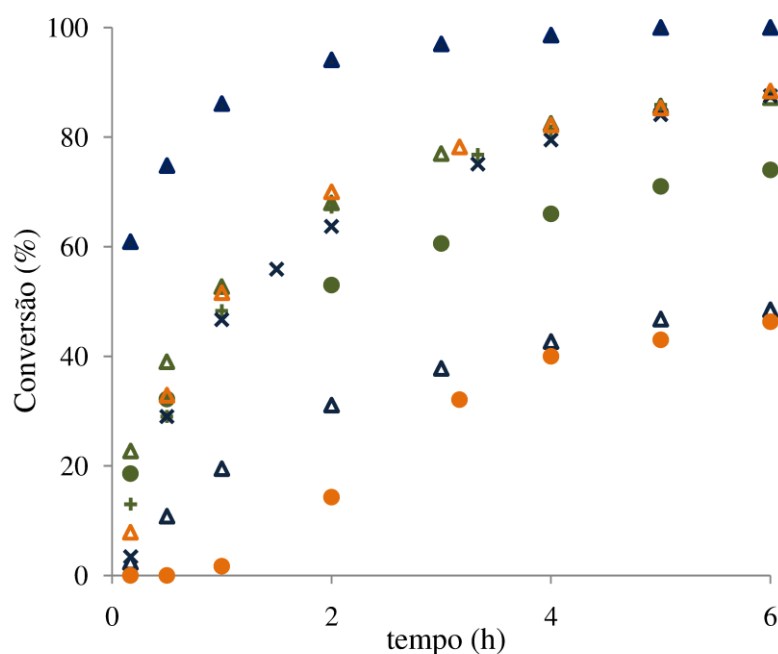


Figura 4.17. Epoxidação do *cis*-cicloocteno na ausência de co-solvente, a 55 °C para os sistemas catalisador/oxidante: **1**/*t*BHP_{dec} (Δ), **1**/*t*BHP_{dec}-seco (▲), **1**/*t*BHP_{aq} (Δ), **1**/*t*BHP_{aq}-seco (●), **2** com *t*BHP_{dec} ((+) - *batch* 1; (×) *batch* 2), **3**/*t*BHP_{dec} (Δ) e **4**/*t*BHP_{dec} (●).

De referir que o sólido **1**/*t*BHP_{dec} tinha uma tonalidade bege, possivelmente porque continha **3** (cor amarelo intenso, enquanto os restantes **1**, **2** e **4** são sólidos brancos). Perante isto, dependendo das condições reaccionais, depreende-se que se podem isolar diferentes compostos ou misturas de compostos, suportando a hipótese de o sólido **1**-*t*BHP_{dec} ser uma mistura de complexos.

O desempenho catalítico de **1** foi investigado usando *t*BHP_{aq} como oxidante em vez de *t*BHP_{dec}, a 55 °C. Independentemente da presença ou não de um co-solvente (LI), os rendimentos de CyO às 6 e 24 h usando *t*BHP_{aq} foram muito mais baixos que os obtidos

usando $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ (Tabela 4.5, Figura 4.17). Estas diferenças de actividade podem dever-se a diferentes factores, nomeadamente:

- (i) instabilidade do complexo **1** na presença de água;
- (ii) capacidade da água em actuar como um agente coordenante e inibir a reacção da olefina;
- (iii) formação de um sistema bifásico líquido-líquido, com a partição do $t\text{BHP}$ entre as fases e a possível existência de limitações à transferência de massa.

Face aos resultados descritos acima para os sólidos recuperados, investiu-se mais esforços na investigação da hipótese (i).

O espectro FT-IR ATR do sólido recuperado da reacção do Cy com $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ sem co-solvente ($\mathbf{1-tBHP}_{\text{aq}}$) exhibe várias diferenças quando comparado com o do complexo **1**, nomeadamente nas gamas 750-1150 e 300-400 cm^{-1} (Figura 4.16). A banda forte $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ a 916 cm^{-1} no caso do complexo **1** foi reduzida a uma fraca intensidade relativa e apareceram novas bandas a 898 (m) e 847 (s) cm^{-1} . Na região 1000-1100 cm^{-1} a absorção larga de $\nu(\text{B-F})$ centrada a cerca de 1060 cm^{-1} para **1** foi fortemente reduzida no espectro de $\mathbf{1-tBHP}_{\text{aq}}$, restando apenas a banda estreita do ligando L a 1041 cm^{-1} . No intervalo 1200-1600 cm^{-1} não se observaram diferenças significativas no que respeita às bandas atribuídas ao ligando L. Os espectros FT-IR ATR de $\mathbf{1-tBHP}_{\text{dec}}$ e $\mathbf{1-tBHP}_{\text{aq}}$ apresentam essencialmente as mesmas bandas mas com intensidades relativas diferentes. Possivelmente, o sólido $\mathbf{1-tBHP}_{\text{aq}}$ é também composto por uma mistura de complexos que podem ser **1-4**, mas com diferentes fracções molares.

A secagem do sistema Cy/ $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ (usando peneiros moleculares) e a posterior aplicação na reacção de Cy com quantidades equimolares de Cy e oxidante, permitiu obter maiores rendimentos em CyO (74%/89% às 6 h/24 h) quando comparado com o sistema catalítico $\mathbf{1-tBHP}_{\text{aq}}$ com excesso de oxidante (49%/72% rendimento em CyO às 6 h/24 h), (Tabela 4.5, Figura 4.17). O espectro FT-IR ATR do sólido $\mathbf{1-tBHP}_{\text{aq}}$ -seco apresenta mais semelhanças com o espectro do $\mathbf{1-tBHP}_{\text{dec}}$ que o sólido $\mathbf{1-tBHP}_{\text{aq}}$. Estes resultados sugerem que a concentração de água no meio reaccional influencia a extensão da transformação do complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})_3\}_2]\text{BF}_4$ (**1**) em espécies diferentes. Por outro lado, a melhoria dos resultados catalíticos pode dever-se à diminuição das limitações à transferência de massa, uma vez que se formou uma única fase líquida, enquanto o sistema Cy/ $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ sem secagem continha duas fases líquidas, aquosa-orgânica.

O espectro do sólido $1-tBHP_{aq}$ é diferente do $1-tBHP_{aq-seco}$, apresentando mais semelhanças com o do complexo $[MoO_3\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}]$ (**4**) que é menos activo (conforme referido a seguir), o que pode explicar, em parte, o facto de a reacção de Cy ser mais lenta no caso do $tBHP_{aq}$ em comparação com o $1-tBHP_{aq-seco}$.

Baseado nas curvas cinéticas para os diferentes testes catalíticos com $tBHP$ na presença de **1** (mantendo as razões molares iniciais Mo: $tBHP$:Cy constantes), a velocidade da reacção aumentou na ordem $tBHP_{aq} < tBHP_{aq-seco} < tBHP_{dec} < tBHP_{dec-seco}$, possivelmente devido à decrescente concentração inicial da água no meio reaccional (Figura 4.17). As bandas de absorção observadas na gama $300-1200\text{ cm}^{-1}$ no espectro FT-IR ATR de **4** (Figura 4.16) concordam com as novas bandas que se observaram para $1-tBHP_{dec}$ e $1-tBHP_{aq}$ indicando que as mudanças observadas nos espectros dos sólidos recuperados (comparados com o do complexo de partida, **1**), se podem dever à formação progressiva de **4**, que é possivelmente um produto final (estável).

Face a estes resultados seria de esperar que a presença de água fosse suficiente para converter o complexo **1** em **4**. Esta hipótese confirmou-se através da experiência descrita na secção 4.2.2 que levou à formação do complexo **4**, obtido como um pó branco. No sentido de investigar a actividade catalítica do complexo **4**, este foi testado na reacção do Cy com $tBHP_{dec}$ a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela 4.5, Figura 4.17). Observou-se um período de indução inicial de, pelo menos, 30 min, possivelmente devido à aparente insolubilidade do sólido no meio reaccional. Os rendimentos em CyO às 6h/24h (46%/76%) foram mais baixos que os observados para **1** (87%/97%). O espectro FT-IR ATR do sólido recuperado (pó branco) após 24 h ($4-tBHP_{dec}$, Figura 4.16) era idêntico ao de **4**, suportando a hipótese de que este complexo é estável sob as condições reacionais usadas. A elevada actividade de $1-tBHP_{dec}$ comparativamente a **4** sugere que $1-tBHP_{dec}$ contém uma fracção de espécies mais activas que **4** (possivelmente **1**, **2** e/ou **3**).

O desempenho catalítico de $[Mo_2O_4(\mu-O)\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}_2](BF_4)_2$ (**2**) e $[Mo_2O_3(O_2)_2(\mu-O)(H_2O)\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}]\cdot 3H_2O$ (**3**) para a reacção do Cy com $tBHP_{dec}$, sem co-solvente, a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi similar ao observado para $[MoO_2Cl\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}_2]BF_4$ (**1**) e o CyO foi o único produto formado e com um rendimento de 88%/100% às 6 h/24 h (Tabela 4.5). Apenas as velocidades iniciais (baseadas nas conversões até 1 h) foram diferentes para os três complexos: as conversões aos 10 min decresceram na ordem **1** (23%) > **2** (13%) > **3** (8%). Baseado nestes resultados e nos estudos de caracterização dos

sólidos recuperados **1**-*t*BHP_{dec} e **1**-*t*BHP_{dec}-DCE, é possível que a diminuição da velocidade inicial observada para os dois primeiros *batch* no caso do complexo **1**/sem co-solvente (referido acima) se deva à formação inicial, *in-situ*, de complexos **2-4**.

No caso dos testes catalíticos para os complexos **2** e **3**, as misturas reaccionais às 24 h consistiam num sólido bege ou amarelo, respectivamente, suspenso numa fase líquida amarela; os sólidos recuperados **2**-*t*BHP_{dec} e **3**-*t*BHP_{dec} foram usados num segundo *batch* de 24 h, originando curvas cinéticas quase coincidentes com as dos primeiros *batch*. Em contraste com as diferenças entre os espectros FT-IR ATR de **1**-*t*BHP_{dec} e **1**, os espectros de **2**-*t*BHP_{dec} e **3**-*t*BHP_{dec} são muito similares aos de **2** e **3**, respectivamente (Figura 4.16), sugerindo que estes complexos são mais estáveis que **1** sob as condições reaccionais usadas. As pequenas diferenças nos espectros de **2** (sólido branco) e **2**-*t*BHP_{dec} (sólido bege), nomeadamente na zona 730-830 cm⁻¹, podem dever-se à precipitação de algum sólido **3** presente na fase líquida da mistura reaccional que era de cor amarela (típica de **3**).

Os complexos **2** e **3** foram tratados só com água, durante 5 h, a 55 °C, originando os sólidos **2**-H₂O (branco) e **3**-H₂O (amarelo), respectivamente. O espectro FT-IR ATR de **2**-H₂O era idêntico ao de **4**, enquanto o espectro de **3**-H₂O era similar ao de **3** (Figura 4.18). Apesar de se formar **4** a partir das misturas **1**-H₂O e **2**-H₂O não se pode garantir que **2** é um intermediário da formação de **1** em **4**. De referir que no caso de (**1** ou **2**)/H₂O não se observou coloração amarela (típica do complexo **3**). Estas observações contrastam com as dos testes catalíticos partindo do complexo **2** que deu origem a uma mistura com um líquido amarelo. Possivelmente o *t*BHP pode ter um papel importante na conversão de **2** em **3**.

Apesar de a água ter um papel importante na reacção de **1**, não se pode excluir a provável formação de HCl que pode ter um papel importante na formação de espécies diferentes⁵³. A maior estabilidade do complexo **3** em água relativamente ao **1** pode dever-se à formação de HCl no caso de **1**/H₂O e não de **3**/H₂O. Esta hipótese carece de medições de pH das misturas. A conversão directa de **3** em **4** não é possível uma vez que a razão Mo:L é 2 e 1, respectivamente. Contudo, fez-se um teste partindo de quantidades equimolares do complexo **3** e L que foram adicionados a uma solução aquosa de 0.02 M HCl (cerca de 7 µmol de L por mL de solução de HCl), que foi posteriormente aquecida a 55 °C, sob agitação, durante 5 h. O espectro FT-IR ATR do sólido recuperado (designado **3**-HCl_{aq}, cor bege) apresenta algumas semelhanças com o do complexo **4**; as diferenças

observadas podem ser devidas à presença de uma fracção de complexo **3** que não reagiu, contribuindo para a cor bege de **3**-HCl_{aq} (**4** é um pó branco), Figura 4.18. Possivelmente, o complexo **3** pode dar **4**, sendo, para tal, importante o meio ácido, para além da presença de água.

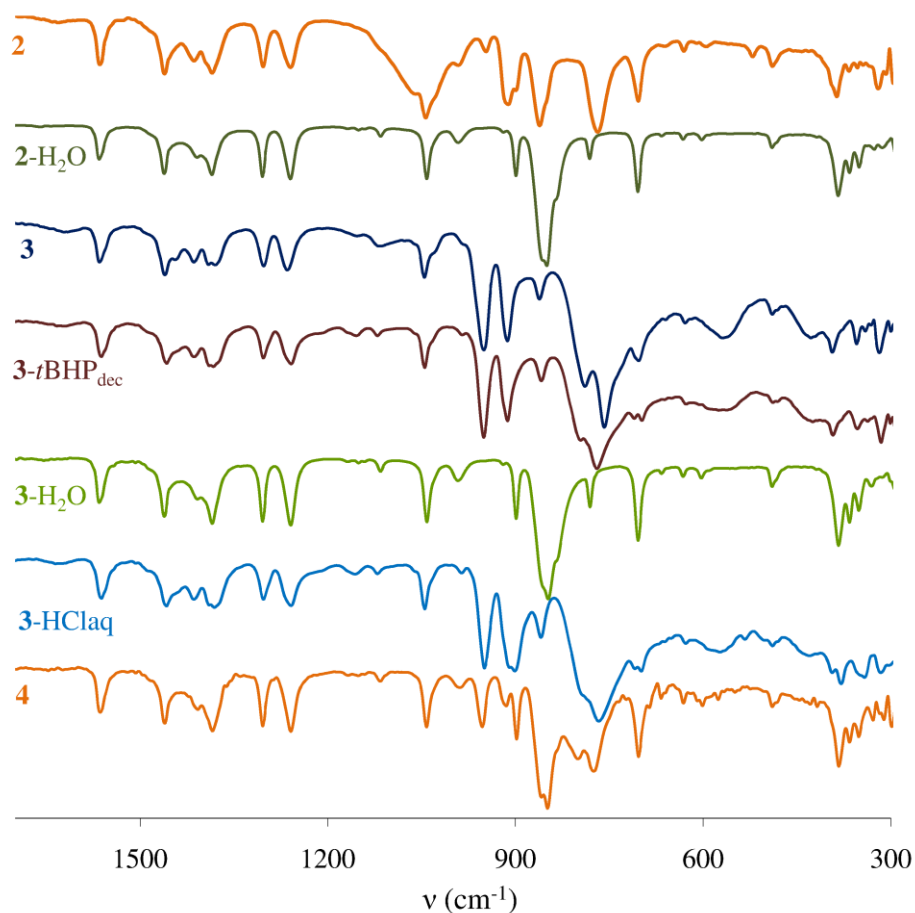


Figura 4.18. Espectros FT-IR ATR (transmitância vs número de onda) dos complexos **2-4** e respectivos sólidos recuperados em condições reacionais diferentes.

A presença de HCl não se aplica à mistura **2**/H₂O que formou **4**. Contudo, neste caso, não se pode excluir a possibilidade de o meio ser ácido, uma vez que o ião [BF₄]⁻ na presença de um excesso de água pode sofrer hidrólise para formar uma mistura de BF₃OH e HF⁵⁴⁻⁵⁶. Assim, a maior estabilidade de **3** só em água comparativamente a **1** e **2** pode estar relacionada com o facto de não possuir ligando halogeneto (caso do complexo **1**) ou

$[\text{BF}_4]^-$ (caso do complexo **2**) passível de hidrólise para dar HCl e HF, respectivamente, evitando assim a conversão de **3** em **4**.

O uso de $\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ para a reacção de Cy a 55 °C na presença de **1** promoveu apenas 5% de conversão às 24 h. Tal sugere que as espécies formadas são incapazes de activar o oxidante para a transferência do átomo de oxigénio para a olefina.

Resumindo:

- o complexo **1** na presença de *t*BHP origina uma mistura de **2** e **3** (ver detalhes da síntese) e pode formar **4** (baseado na caracterização dos sólidos recuperados dos testes catalíticos);
- os complexos **1** e **2** só em água (sem *t*BHP) podem formar o complexo **4** (**3** e **4** parecem relativamente estáveis em água);
- o complexo **2** na presença de *t*BHP (testes catalíticos) originou um composto solúvel amarelo, que pode ser o complexo **3**.

4.4. Conclusões

O complexo mononuclear $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\text{BF}_4$ (**1**) pode ser obtido com rendimento razoável por substituição de moléculas de solvente coordenadas em $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{THF})_3]\text{BF}_4$ pelo ligando tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano. A recristalização de **1** permitiu obter cristais do complexo simétrico dioxo(μ -oxo)molibdénio(VI) $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**), para além do complexo mononuclear **1**, o que concorda com o descrito na literatura que indica que complexos mononucleares Tpm-Mo(VI) formam derivados binucleares.

Na reacção de epoxidação do Cy com *t*BHP, verificou-se que **1** se transforma em diferentes espécies activas. A partir do complexo **1** forma-se **2**, o complexo assimétrico $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ (**3**) e o trioxo complexo mononuclear $[\text{MoO}_3\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ (**4**). Os resultados sugerem que os factores que influenciam a formação destas espécies são a presença de água e, possivelmente, de ácido (ex. HCl) no meio reaccional.

A velocidade inicial da reacção catalítica de Cy com *t*BHP_{dec}, sem co-solvente, decresce na ordem **1>2>3>4**. A formação de **4** pode ser evitada, através da secagem rigorosa da mistura substrato/oxidante antes da adição do catalisador.

Para os complexos **1** e **2** com líquidos iónicos (LIs), os respectivos sistemas homogéneos catalisador/LI puderam ser reciclados e reutilizados sem perda de actividade catalítica, ao contrário do observado para o precursor [MoO₂Cl₂].

Claramente, a presença do ligando Cl promoveu uma maior actividade, mas conduziu à formação de uma mistura de complexos, o que aumenta a complexidade dos sistemas catalíticos. Uma abordagem interessante consiste no uso de complexos carbonilo como precursores de espécies activas que possam ser mais estáveis. No capítulo 5, foi explorado um complexo tricarbonilo conhecido, possuindo um ligando Cp e um ligando alquilo (em vez do Cl). Nesse trabalho, deu-se especial enfoque ao uso de microondas como meio alternativo de aquecimento e aos seus efeitos na actividade catalítica e estabilidade dos complexos.

4.5. Bibliografia

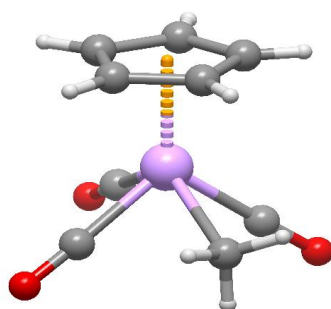
1. Bigmore, H. R.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Tredget, C. S., Coordination, organometallic and related chemistry of tris(pyrazolyl)methane ligands. *Dalton Trans.* **2005**, 635-651.
2. Pettinari, C.; Pettinari, R., Metal derivatives of poly(pyrazolyl)alkanes - I. Tris(pyrazolyl)alkanes and related systems. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 525-543.
3. Pettinari, C., *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands, Chapter 1*, Imperial College Press, **2008**.
4. Trofimenko, S., Geminal poly(1-pyrazolyl) alkanes and their coordination chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5118-5126.
5. Julia, S.; Delmazo, J. M.; Avila, L.; Elguero, J., Improved synthesis of polyazolylmethanes under solid-liquid phase-transfer catalysis. *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, 16, 299-307.
6. Reger, D. L., Tris(pyrazolyl)methane ligands: The neutral analogs of tris(pyrazolyl)borate ligands. *Comm. Inorg. Chem.* **1999**, 21, 1-28.
7. Garcia, R.; Paulo, A.; Santos, I., Rhenium and technetium complexes with anionic or neutral scorpionates: An overview of their relevance in biomedical applications. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 4315-4327.
8. Dilsky, S., Molybdenum and tungsten complexes of the neutral tripod ligands HC(pz)₃ and MeC(CH₂PPh₂)₃. *J. Organometal. Chem.* **2007**, 692, 2887-2896.
9. Dhawan, I. K.; Bruck, M. A.; Schilling, B.; Grittini, C.; Enemark, J. H., Mononuclear and binuclear molybdenum complexes of the tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl) methane ligand. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3801-3808.
10. Dinoi, C.; da Silva, M.; Alegria, E.; Smolenski, P.; Martins, L.; Poli, R.; Pombeiro, A. J. L., Molybdenum complexes bearing the tris(1-pyrazolyl)methanesulfonate ligand: synthesis, characterization and electrochemical behaviour. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2415-2424.
11. Santos, A. M.; Kühn, F. E.; Bruus-Jensen, K.; Lucas, I.; Romão, C. C.; Herdtweck, E., Molybdenum(VI) cis-dioxo complexes bearing (poly)pyrazolyl-methane and -borate ligands: syntheses, characterization and catalytic applications. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1332-1337.

12. Gago, S.; Balula, S. S.; Figueiredo, S.; Lopes, A. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Catalytic olefin epoxidation with cationic molybdenum(VI) cis-dioxo complexes and ionic liquids. *Appl. Catal., A* **2010**, 372, 67-72.
13. Boulton, A.; Louer, D., Powder pattern indexing with the dichotomy method. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724-731.
14. Boulton, A.; Louer, D., Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987-993.
15. Louer, D., *Automatic Indexing. Procedures and Applications, Accuracy in Powder Diffraction II*, Gaithersburg, MD, USA, **1992**; 92-104.
16. Laugier, J.; B. Bochu, CHECKCELL-A Software Performing Automatic Cell/Space Group Determination, Collaborative Computational Project Number 14 (CCP14), Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'École Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), France. **2000**.
17. Rodriguez-Carvajal, J., FULLPROF - A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR, Toulouse, France. **1990**.
18. Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J., WinPLOTR [June 2005] - A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer. **2000**. 118-123.
19. Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F. P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum. Methods* **1958**, 3, 223-228.
20. Kottke, T.; Stalke, D., Crystal handling at low-temperatures. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619.
21. APEX, Data Collection Software Version 2.1-RC13, Bruker AXS, Delft, The Netherlands. **2006**.
22. Cryopad, Remote monitoring and control, Version 1.451, Oxford Cryosystems, Oxford, United Kingdom. **2006**.
23. SAINT+, Data Integration Engine v. 7.23 a, 1997-2005, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
24. Sheldrick, G. M., SADABS v. 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program 1998, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
25. Sheldrick, G. M., SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen. **1997**.
26. Sheldrick, G. M., A short history of SHELX. *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112-122.
27. Sheldrick, G. M., SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen. **1997**.
28. Spek, A. L., PLATON. *Acta Cryst. A* **1990**, 46, C34.
29. Spek, A. L., Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
30. Vandersluijs, P.; Spek, A. L., Bypass-an effective method for the refinement of crystal-structures containing disordered solvent regions. *Acta Cryst. A* **1990**, 46, 194-201.
31. Brese, N. E.; O'Keefe, M., Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst. B* **1991**, 47, 192-197.
32. Brown, I. D.; Altermatt, D., Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal-structure database. *Acta Cryst. B* **1985**, 41, 244-247.
33. Arzoumanian, H.; Bakhtchadjian, R.; Agrifoglio, G.; Atencio, R.; Briceno, A., Synthesis and characterization of halo, cyanato, thiocyanato and selenocyanato molybdenum(VI) dioxo and dioxo- π -oxo complexes. *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 681-689.
34. Pereira, C. C. L.; Balula, S. S.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Klinowski, J.; Gonçalves, I. S., A highly efficient dioxo(π -oxo)molybdenum(VI) dimer catalyst for olefin epoxidation. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8508-8510.
35. T. Roisnel, J., Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR [June 2005] - A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer. **2000**.
36. Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimon, L.; Chang, N. L., Patterns in hydrogen bonding-Functionality and graph set analysis in crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555-1573.
37. Lakshminarayanan, P. S.; Kumar, D. K.; Ghosh, P., Counteranion-controlled water cluster recognition in a protonated octaamino cryptand. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7540-7546.
38. Zhu, W. H.; Wang, Z. M.; Gao, S., A 3D porous lanthanide-fumarate framework with water hexamer occupied cavities, exhibiting a reversible dehydration and rehydration procedure. *Dalton Trans.* **2006**, 765-768.
39. Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V., A novel water octamer in Ce(dipic)₂(H₂O)₃·4H₂O: Crystallographic, thermal, and theoretical studies. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 488-491.
40. Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L., An intermolecular (H₂O)₁₀ cluster in a solid-state supramolecular complex. *Nature* **1998**, 393, 671-673.

41. Neogi, S.; Savitha, G.; Bharadwaj, P. K., Structure of discrete (H₂O)₁₂ clusters present in the cavity of polymeric interlinked metallocycles of Nd(III) or Gd(III) and a podand ligand. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3771-3773.
42. Ghosh, S. K.; Bharadwaj, P. K., Structure of a discrete hexadecameric water cluster in a metal-organic framework structure. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6887-6889.
43. Soares-Santos, P. C. R.; Cunha-Silva, L.; Paz, F. A. A.; Ferreira, R. A. S.; Rocha, J.; Carlos, L. D.; Nogueira, H. I. S., Photo luminescent lanthanide-organic bilayer networks with 2,3-pyrazinedicarboxylate and oxalate. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3428-3440.
44. Cunha-Silva, L.; Mafra, L.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Rocha, J.; Paz, F. A. A., Photoluminescent lanthanide-organic 2D networks: A combined synchrotron powder X-ray diffraction and solid-state NMR study. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3527-3538.
45. Reger, D. L.; Semeniuc, R. F.; Pettinari, C.; Luna-Giles, F.; Smith, M. D., Structural impact of infinite water chains on the self-assembly of an inorganic-metal-organic architecture. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1068-1070.
46. Shi, F. N.; Cunha-Silva, L.; Ferreira, R. A. S.; Mafra, L.; Trindade, T.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Rocha, J., Interconvertible modular framework and layered lanthanide(III)-etidronic acid coordination polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 150-167.
47. Huang, Y. G.; Gong, Y. Q.; Jiang, F. L.; Yuan, D. Q.; Wu, M. Y.; Gao, Q.; Wei, W.; Hong, M. C., Formation of an infinite three-dimensional water network by the hierarchic assembly of bilayer water nanotubes of octamers. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 1385-1387.
48. Kristiansson, O., Structures of complexes of thallium(I) and functionalized benzoate ligands with pronounced stereoactivity of the lone pair of electrons and metal-phenyl π -bonding. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2355-2361.
49. Rocha, J.; Shi, F. N.; Paz, F. A. A.; Mafra, L.; Sardo, M.; Cunha-Silva, L.; Chisholm, J.; Ribeiro-Claro, P.; Trindade, T., 3D-2D-0D Stepwise deconstruction of a water framework templated by a nanoporous organic-inorganic hybrid host. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7741-7749.
50. Ludwig, R., Water: From clusters to the bulk. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1808-1827.
51. Petrovski, Z.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Dias, A. S.; Rodrigues, S. S.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S., Molybdenum(VI) oxides bearing 1,4,7-triazacyclononane and 1,1,1-tris(aminomethyl)ethane ligands: Synthesis and catalytic applications. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 249, 166-171.
52. Valente, A. A.; Petrovski, Z.; Branco, L. C.; Afonso, C. A. M.; Pillinger, M.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; Nunes, C. D.; Gonçalves, I. S., Epoxidation of cyclooctene catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes in ionic liquids. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 218, 5-11.
53. Amarante, T. R.; Paz, F. A. A.; Gago, S.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Rodrigues, A. E.; Abrantes, M., Microwave-assisted synthesis and crystal structure of oxo(diperoxo)(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine)-molybdenum(VI). *Molecules* **2009**, 14, 3610-3620.
54. Wamser, C. A., Hydrolysis of fluoboric acid in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1209-1215.
55. Archer, D. G.; Widegren, J. A.; Kirklin, D. R.; Magee, J. W., Enthalpy of solution of 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water and in aqueous sodium fluoride. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1484-1491.
56. Freire, M. G.; Santos, L.; Fernandes, A. M.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M., An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, 261, 449-454.

Capítulo 5

[CpMo(CO)₃Me] como precursor de espécies activas: estabilidade catalítica e influência do método de aquecimento por microondas



CAPÍTULO 5

Complexo [CpMo(CO)₃Me] como precursor de espécies activas: estabilidade catalítica e influência do método de aquecimento por microondas

5.1. Introdução	191
5.2. Parte experimental.....	192
5.2.1. Materiais e métodos	192
5.2.2. Síntese do complexo [CpMo(CO) ₃ Me] (1).....	193
5.2.3. DRX de monocristal	193
5.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas.....	196
5.3. Resultados e discussão	198
5.3.1. Síntese e caracterização do complexo 1	198
5.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas.....	202
5.3.2.1. Considerações gerais para os métodos BO e MO.....	202
5.3.2.2. Efeito do solvente: método MO <i>versus</i> BO	205
5.3.2.3. Estabilidade do catalisador: método MO <i>versus</i> BO	205
5.3.2.4. Complexo 1 no líquido iónico [bmim]BF ₄ : método MO <i>vs</i> BO.....	209
5.3.2.5. Factores responsáveis pelo efeito MO.....	210
5.4. Conclusões	213
5.5. Bibliografia	214

5.1. Introdução

A aplicação de complexos $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{X}]$, com $\text{Cp}' =$ anel ciclopentadienilo não substituído ou substituído e $\text{X} \in \{\text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \dots\}$ (isoelectrónicos com os complexos $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$), como catalisadores de reacções de epoxidação em fase líquida teve início com o uso de $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) para a reacção de várias olefinas (como cicloocteno, geraniol e 1,2,4,5-tetrametilciclo-1,4-dieno). Este mostrou-se activo na presença de oxidantes como *t*BHP e CHP, mas não com H_2O_2 e Ph_3COOH , devido à formação de $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{O}_2)\text{OCl}]$, complexo não activo, na presença dos dois últimos oxidantes¹. No entanto, a aplicação desta família de complexos como catalisadores de oxidação foi durante muito tempo ofuscada pelos congéneres de rénio(VII), $[\text{Cp}^*\text{ReO}_3]$ e $[\text{CpReO}_3]$, sintetizados através de um método mais fácil e eficiente quando comparado com o dos compostos de molibdénio^{2,3}.

A possibilidade de os complexos $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{Cl}]$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*, \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$) poderem ser obtidos através da reacção *in situ* durante as reacções catalíticas a partir de $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, quando o oxidante é o *t*BHP⁴, e o facto de os complexos precursores carbonilo apresentarem actividades similares à dos óxidos correspondentes foram factores determinantes e que funcionaram como uma alavanca, abrindo portas ao uso de vários complexos contendo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ como precursores de espécies activas para reacções de epoxidação de olefinas em fase homogénea⁵⁻¹¹. Recentemente, o $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ foi também estudado na reacção de sulfoxidação de sulfuretos¹² e o complexo acetileno $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ foi aplicado na di-hidroxilação de olefinas¹³: em ambos os casos o oxidante era o H_2O_2 .

Com o objectivo de facilitar a reutilização dos catalisadores, os complexos tricarbonilo de molibdénio(II) têm vindo a ser suportados em materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-48¹⁴⁻¹⁷, em ciclodextrinas^{18,19} ou dissolvidos em líquidos iónicos^{15,20}.

O desempenho catalítico dos óxidos de molibdénio monoméricos com anel ciclopentadienilo e dos seus precursores carbonilo têm sido investigados com recurso ao aquecimento convencional usando uma fonte de calor externa, tipicamente um banho de óleo (designado BO). O método BO baseia-se na condução e convecção como modos de transferência de energia na forma de calor, pelo que vários factores afectam o tempo de aquecimento (área de contacto entre a mistura reaccional e o meio de aquecimento,

condutividade térmica dos vários materiais). A sustentabilidade das reacções químicas tem ganho relevância e, neste contexto, o aquecimento por microondas (MO) permite reduzir os tempos de reacção e melhorar os rendimentos dos produtos desejados ²¹⁻²⁵. Por outro lado, a radiação MO conduz a um “aquecimento volumétrico”, que pode resultar na minimização dos efeitos de parede do vaso reaccional e num menor consumo de energia relativamente ao método BO, onde todo o sistema, incluindo o vaso reaccional, tem que ser aquecido até à temperatura desejada.

O aquecimento MO tem sido aplicado em síntese orgânica e organometálica ^{24, 26, 27}, catálise homogénea ²⁸ e heterogénea ²⁹, catálise de transferência de fase ³⁰, organocatálise ²¹ e biocatálise ³¹. No entanto, existem poucos trabalhos onde foi investigada a conversão de olefinas em epóxidos usando o método de aquecimento por MO ³²⁻³⁸.

Neste capítulo investigou-se pela primeira vez o desempenho catalítico de [CpMo(CO)₃Me] (**1**) para a epoxidação de olefinas com *t*BHP, em fase líquida, usando aquecimento MO e os resultados obtidos foram comparados com o aquecimento convencional BO. Os efeitos MO foram explicados com base em estudos experimentais. A estrutura cristalina de [CpMo(CO)₃Me] foi estudada.

5.2. Parte experimental

5.2.1. Materiais e métodos

A preparação do complexo **1** foi realizada usando técnicas de Schlenk, sob atmosfera de azoto. Os solventes foram secos através de procedimentos padrão (o hexano, éter dietílico e THF através da destilação sob azoto com Na/benzofenona; o CH₂Cl₂ por destilação com CaH₂) e usados imediatamente (para o caso do THF) ou armazenados com peneiros moleculares 4 Å. A solução de *t*BHP_{dec} foi usada tal como recebida. Os espectros de ¹H RMN foram adquiridos à temperatura ambiente usando um espectrómetro Bruker CXP 300 (TMS como referência). Os espectros de FT-IR de reflectância total difusa (FT-IR ATR) foram medidos num espectrofotómetro de infravermelho FT-IR Mattson-7000 equipado com um acessório Specac Golden Gate Mk II ATR com uma placa de diamante e lentes de focagem KRS-5.

5.2.2. Síntese do complexo [CpMo(CO)₃Me] (1)

O complexo [CpMo(CO)₃Me] foi sintetizado através da reacção de [CpMo(CO)₃]Na com MeI usando o método originalmente descrito por Wilkinson nos anos 1950^{39, 40} e sumariado mais tarde por King⁴¹. A síntese do precursor NaCp envolveu um procedimento recente e fácil, desenvolvido por Roesky e seus colaboradores⁴².

Rendimento: 45%. C₉H₈MoO₃ (260.90). ¹H RMN (300 MHz, t.a., CDCl₃): δ = 5.23 (s, 5H, C₅H₅), 0.30 (s, 3H, Me) ppm. FT-IR (ATR) : ν = 3105 (w, ν_{CH} do anel Cp), 2003 e 1879 (vs, ν_{CO}), 1418 (s), 1152 (w), 1159 (vw), 1011 (w), 818 (s), 556 (s), 480 (s), 448 (s) cm⁻¹.

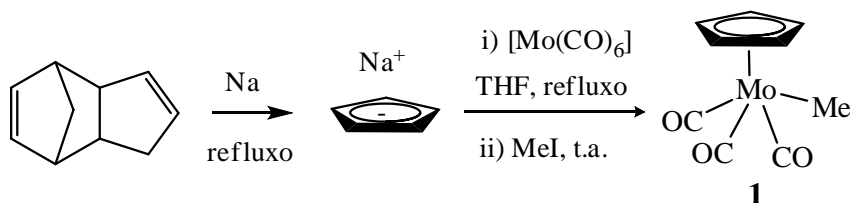


Figura 5.1. Síntese do complexo 1.

5.2.3. DRX de monocristal

Uma fracção de [CpMo(CO)₃Me] (1) armazenada num frasco fechado sob atmosfera inerte foi imersa em óleo de vácuo perfluoropoliéter FOMBLIN Y altamente viscoso (LVAC 140/13) adquirido na Sigma–Aldrich⁴³. Um monocristal foi colocado num Hampton Research CryoLoop com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss. Os dados de difracção foram recolhidos a -123 °C num difractor modelo Bruker X8 Kappa APEX II, com um detector de área CCD e radiação Mo K_α monocromada com um filtro de grafite (λ = 0.7107 Å). O equipamento era controlado pelo software APEX2⁴⁴, equipado com um crióstato da Oxford Cryosystems Series 700 e monitorizado remotamente usando o software de interface Cryopad⁴⁵. A recolha de dados inicial com o objectivo de indexação para a obtenção de uma célula unitária para o composto não foi bem sucedida. As reflexões recolhidas usando o RLATT⁴⁶ indicou a presença de um *twin* rotacional (não-meroédrico). O subconjunto recolhido, composto por 426 reflexões, foi resolvido usando o Bruker-Nonius CELL NOW⁴⁷, que revelou inequivocamente a existência de um *twin* com duas componentes com os domínios

rodados de 179.8° em relação ao eixo recíproco $[-1.000 \ 0.001 \ 1.000]$. Após a recolha de uma gama completa de dados otimizados para cada um dos domínios, a matriz seguinte, usada para relacionar as duas orientações, foi importada no SAINT+⁴⁸ para os dados de integração (sendo o segundo componente do *twin* idêntico ao primeiro):

$$\begin{pmatrix} 0.091 & 0.002 & -0.909 \\ 0.001 & -1.000 & 0.003 \\ -1.092 & -0.006 & -0.091 \end{pmatrix}$$

As correcções de absorção na gama completa de dados foram realizadas usando o TWINABS⁴⁹, que revelou que cada componente do *twin* contribuiu para cerca de 1790 reflexões discretas únicas, das quais 1160 foram consideradas sobrepostas. A estrutura cristalina foi resolvida com o subconjunto de dados obtido a partir de um dos domínios (incluindo as reflexões sobrepostas) e aplicando o algoritmo de síntese Patterson implementado em SHELXS-97^{50, 51}.

Todos os átomos remanescentes (excepto os de hidrogénio) foram localizados em mapas de diferenças de Fourier calculados a partir de ciclos de refinamento em F^2 de mínimos quadrados com matriz completa usando SHELXL-97^{50, 51}. As posições dos átomos, que não os de hidrogénio, foram sucessivamente refinadas usando parâmetros de deslocamento anisotrópico. O refinamento final foi realizado comparando os dados dos dois componentes e usando o formato HKLF 5. Consequentemente, todas as reflexões foram tratadas como sendo independentes e não foi fornecido qualquer valor de Rint (ver Tabela 5.1).

O parâmetro Flack⁵² foi refinado a 0.53 (5), o que garante a presença estatística de um *twin* racémico. Os átomos de hidrogénio ligados ao carbono foram localizados nas suas posições idealizadas usando as instruções apropriadas HFIX em SHELXL (43 para os aromáticos pertencentes ao anel Cp e 137 para o grupo Me coordenado) e incluídos em ciclos de refinamentos subsequentes numa aproximação *riding-motion* com parâmetros de deslocamento térmico isotrópico (Uiso) fixados a 1.2 ou 1.5 vezes de Ueq do átomo de carbono a que estão ligados, respectivamente.

O último mapa de diferenças de Fourier para **1** apresentou o pico (1.508 eÅ⁻³) e o buraco (-0.876 eÅ⁻³) localizados a 0.83 Å do Mo(1) e 0.42 Å do H(8). A informação que concerne à recolha de dados cristalográficos e detalhes de refinamento de estruturas encontra-se sumariada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura de [CpMo(CO)₃Me] (**1**).

Fórmula	C ₉ H ₈ MoO ₃
Massa molecular relativa	260.09
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	7.5663(4)
<i>b</i> /Å	7.7019(4)
<i>c</i> /Å	8.2091(4)
β /°	96.837(3)
Volume /Å ³	474.98 (4)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _c /g cm ⁻³	1.819
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	1.350
Tamanho do cristal/mm	0.18×0.16×0.03
Tipo de cristal	Placas amarelas
Intervalo de θ	3.64 a 29.11
Intervalo de índices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10; -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10; -0 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Reflexões recolhidas	4728
Reflexões independentes	4728
Completude dos dados	99.8%
Índices R finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^[a,b]	<i>R</i> 1 = 0.0308; <i>wR</i> 2 = 0.0972
Índices R finais (todos os dados) ^[a,b]	<i>R</i> 1 = 0.0324; <i>wR</i> 2 = 0.0984
Esquema de pesos para o refinamento ^[c]	<i>m</i> = 0.0743; <i>n</i> = 0.0
Pico e buraco/e Å ⁻³ nos mapas de Fourier	1.508 e -0.876

$$[a] R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad [b] wR2 = \sqrt{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right] / \sum \left[w(F_o^2)^2 \right]}$$

$$[c] w = 1 / \left[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP \right] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Os comprimentos de ligação e os ângulos seleccionados para o ambiente de coordenação do molibdénio estão registados na Tabela 5.2. O software usado para as figuras foi o Crystal Impact Diamond.

Tabela 5.2. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) seleccionados para o ambiente de coordenação do molibdénio em [CpMo(CO)₃Me] (**1**)^[a].

Mo(1)–C(1)	2.326(3)	Mo(1)–C(5)	2.372(4)
Mo(1)–C(2)	1.984(4)	Mo(1)–C(6)	2.357(3)
Mo(1)–C(3)	1.997(4)	Mo(1)–C(7)	2.319(4)
Mo(1)–C(4)	1.993(4)	Mo(1)–C(8)	2.319(3)
		Mo(1)–C(9)	2.344(3)
		Mo(1)⋯C _g	2.007(1)
C(1)–Mo(1)–C(2)	72.39(13)	C _g ⋯Mo(1)–C(1)	112.10(1)
C(1)–Mo(1)–C(3)	129.60(17)	C _g ⋯Mo(1)–C(2)	127.48(1)
C(1)–Mo(1)–C(4)	72.41(17)	C _g ⋯Mo(1)–C(3)	118.28(1)
C(2)–Mo(1)–C(3)	78.09(17)	C _g ⋯Mo(1)–C(4)	124.21(1)
C(2)–Mo(1)–C(4)	107.36(18)		
C(3)–Mo(1)–C(4)	78.87(15)		

[a] C_g—centróide do anel aromático coordenado η⁵-Cp [C(5)→C(9)].

5.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas

As reacções de epoxidação em fase líquida foram realizadas em reactores fechados (5–10 mL capacidade), de borossilicato (quase transparente às microondas), equipados com agitadores magnéticos, usando dois métodos de aquecimento diferentes: o convencional, recorrendo a um banho de óleo termostatzado (designado BO), ou o aquecimento com microondas (designado MO). Nos ensaios típicos realizados em atmosfera de ar foram adicionadas ao reactor 18 μmol de complexo, 1.8 mmol de olefina e 2.75 mmol de oxidante (*t*BHPdec). As olefinas estudadas foram o *cis*-cicloocteno (Cy) e (*R*)-(+)-limoneno e as reacções decorreram sem a adição de co-solvente ou usando 2 mL de

um solvente orgânico (*n*-hexano, DCE, tolueno) ou 100 µL do LI [bmim]BF₄. Para o método BO a temperatura de reacção foi monitorizada através da inserção de um termopar Barnant tipo K na mistura reaccional. Ainda recorrendo ao aquecimento com banho de óleo, foi usado um método designado BO-preH, cuja única diferença relativamente ao método BO consiste no pré-aquecimento (em separado) do oxidante e da olefina (10 min a 55 °C) antes da adição ao reactor pré-aquecido.

Os ensaios com MO foram conduzidos num forno microondas Discover S-Class (CEM Corporation, USA), a 2.45 GHz (Figura 5.2), com agitação e aquecimento em simultâneo, tendo sido usado um fluxo de ar comprimido como meio para evitar o sobreaquecimento. A menos que se especifiquem outras condições ao longo deste capítulo (excepção na secção 5.3.2.5), foi usada uma pressão de ar de 20 psi e o modo de operação “Fixed Power Control” (FPC). Este método permitiu programar a temperatura e a potência desejadas: a potência foi constante até que a temperatura desejada (*set point*) fosse atingida e, neste ponto, o forno MO activou o controlo por realimentação negativa (*feedback*) para regular a potência aplicada e, assim, manter a temperatura constante. A potência de entrada MO (OPI) foi optimizada para diferentes solventes e substratos de modo a obter 55 °C em cerca de 30-40 s, sem picos de temperatura. O efeito da água presente nos solventes e reagentes (usados como recebidos) foi desprezado. O tempo zero correspondia ao instante em que o reactor era imerso no banho de óleo, no caso dos métodos BO e BO-preH e, no caso do método MO, ao instante em que se atingiu a temperatura desejada. Para todos os ensaios realizados neste capítulo mantiveram-se constantes as quantidades de olefina e oxidante relativamente à massa de sólido (composto inorgânico) adicionado.

O decurso das reacções foi monitorizado usando um GC Varian 3900 equipado com uma coluna capilar (SPB-5, 20m×0.25mm) e um detector FID. Os produtos da reacção foram identificados por GC-MS (Trace GC 2000 Series (Thermo Quest CE Instruments) - DSQ II (Thermo Scientific)), usando He como gás de arrasto. A amostragem foi realizada usando um único reactor. No caso do método MO, a fonte da radiação MO foi desligada para efeitos de amostragem, demorando cerca de 45 s desde o instante em que a fonte da radiação era desligada até ao instante em que a temperatura de reacção desejada (55 °C) era novamente atingida, provocando um decréscimo da temperatura inferior a 10 °C. As energias de activação aparentes foram estimadas aplicando o método das velocidades iniciais e a equação de Arrhenius: o volume da mistura reaccional e a razão de

catalisador:olefina:oxidante de 0.001:1:1.5 foram mantidos constantes; as velocidades iniciais foram calculadas para 1-2 e 5 min de reação para os métodos MO e BO(-preH), respectivamente. Os cálculos de conversões, rendimentos e excessos diastereoméricos foram realizados de acordo com o descrito no Anexo III.



Figura 5.2. **a** - Forno microondas Discover S-Class (CEM Corporation). **b** - reator de borossilicato (10 mL) com tampa de teflon, ambos usados neste trabalho.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Síntese e caracterização do complexo 1

O complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (**1**) foi sintetizado através da reação de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]\text{Na}$, preparado a partir de NaCp e $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, com CH_3I .

A caracterização por FT-IR ATR e ^1H RMN do sólido permitiu identificar o complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (Figuras 5.3 e 5.4). As bandas fortes a 2003 e 1879 cm^{-1} no espectro de FT-IR ATR confirmaram a presença dos grupos carbonilo, enquanto as bandas fracas na zona $3105\text{-}2902\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas às vibrações de elongação das ligações CH do anel Cp. O sinal a 5.23 ppm no espectro de ^1H RMN confirma a presença do anel Cp.

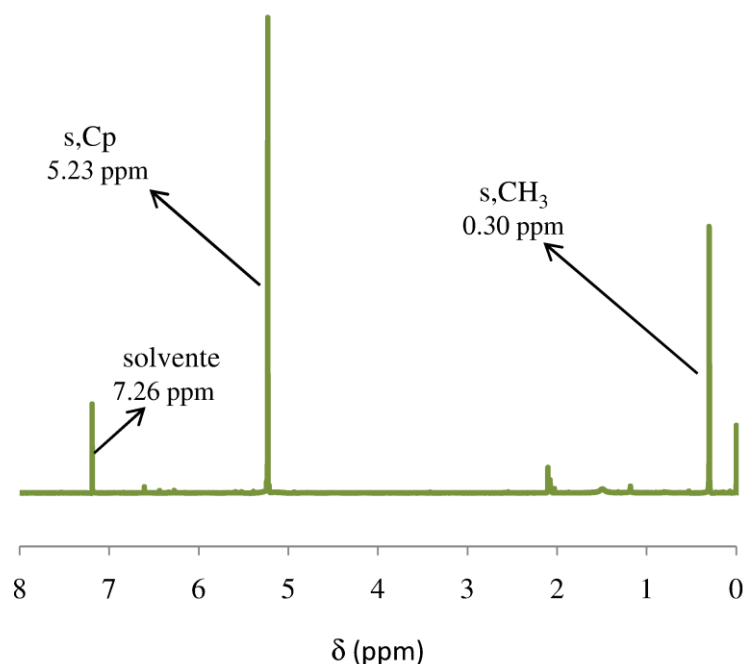


Figura 5.3. Espectro de ¹H RMN (em CDCl₃) do complexo [CpMo(CO)₃Me] (**1**).

Apesar de um número considerável de complexos organometálicos tricarbonilo de molibdénio com um anel aromático Cp substituído serem referidos na literatura ⁵³, como revelado pela pesquisa na “Cambridge Structural Database” (CSD, versão 5.29 com duas actualizações) ^{54, 55}, os que têm um grupo metilo directamente ligando ao centro metálico são significativamente mais raros, contemplando complexos diméricos ⁵⁶⁻⁶⁰ e monoméricos ⁶¹⁻⁶⁷.

O complexo que mais se assemelha ao descrito neste trabalho é o [(CpCOMe)Mo(CO)₃Me], referido em 1990 por Rogers *et al.* ⁶⁶. Uma possível razão para que a estrutura cristalina de (**1**) não tenha sido ainda referida poderá estar relacionada com o facto de que o composto cristaliza como um complexo *twin* racémico num grupo espacial P21 monoclinico, tal como descrito na secção 5.2.3. Apenas com o recurso a técnicas modernas de difracção de raios-X foi possível identificar e resolver correctamente o conjunto de dados do cristal geminado. Verificou-se que o centro metálico possui na sua esfera de coordenação três grupos carbonilo (CO), um grupo metilo (Me) e um anel ciclopentadienilo (Cp), com uma geometria de coordenação geral que se assemelha a uma pirâmide quadrada consideravelmente distorcida com a posição axial a ser ocupada pelo grupo Cp (Figura 5.5). Na unidade molecular, o centro metálico apresenta-se elevado cerca

de 1.04 Å do plano médio composto pelos três grupos CO e o grupo Me. O último grupo surge elevado cerca de 0.51 Å do plano médio formado pelos três grupos CO, o que concorda com as propriedades estruturais previamente referidas por Rogers *et al.*⁶⁶ (valor elevado cerca de 0.44 Å). Esta característica estrutural é típica deste tipo de complexos com valores conhecidos entre 0.09 e 0.81 Å^{8, 53, 56-66}. O último valor é encontrado comumente em estruturas com substituintes volumosos no anel Cp (p. ex. em estruturas de Lai *et al.*^{53, 57}).

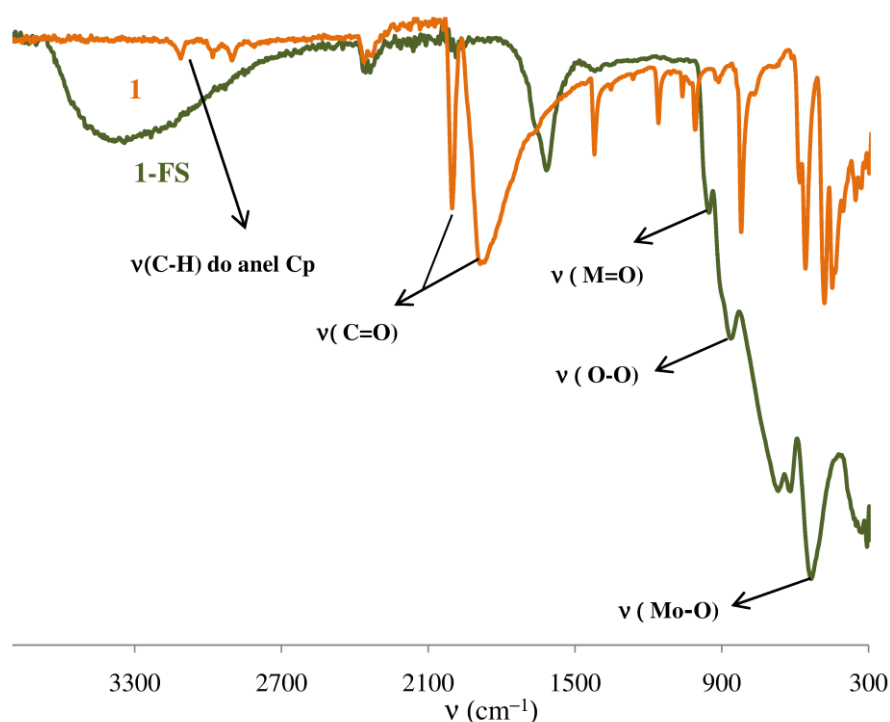


Figura 5.4. Espectro FT-IR ATR (transmitância vs número de onda) do complexo **1** e do sólido **1-FS** (resíduo sólido azul formado na reacção de epoxidação de cicloocteno com *t*BHP_{dec} após 24 h, a 55 °C).

As distâncias registadas de Mo-C ao grupo Cp [2.319(3)–2.372(4) Å, Tabela 5.2] são típicas de um modo de coordenação η^5 , como observado para complexos tricarbonilo relacionados (na CSD: 339 registos, na gama 2.20-2.50 Å com uma média de 2.34 Å). As distâncias Mo-C relativas aos ligandos C \equiv O variaram de 1.984(4) a 1.997(4) Å, enquanto o comprimento da ligação com o grupo metilo era de 2.326(3) Å. Estes valores são consistentes com os referidos para as estruturas relacionadas contendo Cp-Mo (na CSD:

1597 registos com ligações ao carbonilo, gama de 1.56–2.37 Å com uma média de 1.97 Å; 44 registos com ligações ao grupo CH_3 , gama de 2.03–2.42 Å com uma média de 2.24 Å).

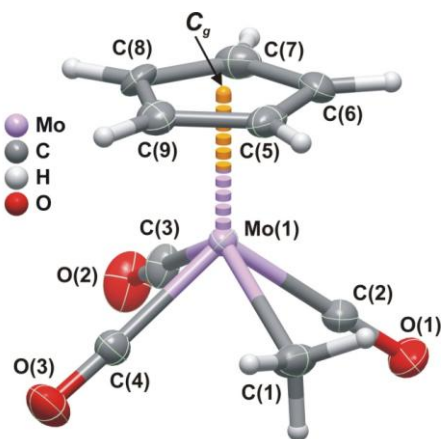


Figura 5.5. Representação esquemática da unidade molecular presente na estrutura de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (**1**) com a identificação atómica de todos os átomos, excepto os de hidrogénio. Os elipsóides térmicos estão desenhados com um grau de probabilidade de 50% e os átomos de hidrogénio são representados como pequenas esferas de raios arbitrários. As ligações Mo-C do ligando orgânico Cp foram substituídas por ligações a tracejado ao centro de gravidade correspondente (C_g). Os comprimentos de ligação e os ângulos seleccionados estão registados na Tabela 5.2.

O empacotamento dos complexos individuais $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ na estrutura cristalina foi essencialmente conduzido pela necessidade de preencher efectivamente o espaço disponível, sem se observarem interacções supramoleculares estruturalmente significantes (isto é, fortes ou direccionais como ligações de hidrogénio ou interacções π - π entre moléculas adjacentes). Esta característica foi observada para a estrutura de $[(\text{CpCOMe})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ ⁶⁶, embora algumas interacções C-H...O fracas possam ser consideradas.

Os complexos $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ formam cadeias com um empacotamento típico em “espinha de peixe” que alterna no modo ABAB..., conforme representado na Figura 5.6. Esta ausência de contactos supramoleculares foi também evidenciada pela geometria das ligações Mo-C \equiv O: todos os ângulos (Mo-C \equiv O) eram aproximadamente lineares, variando

entre cerca de 177.0 e 178.9°, uma clara indicação que os átomos de oxigénio não estavam desviados devido às ligações de hidrogénio fracas com dadores vizinhos.

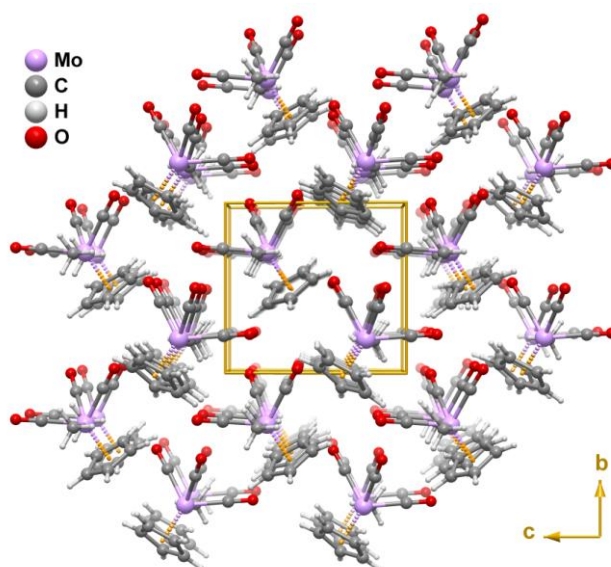


Figura 5.6. Empacotamento cristalino de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (**1**) visto em perspectiva ao longo da direcção cristalográfica $[010]$. As ligações Mo-C ao anel $\eta^5\text{-Cp}$ foram omitidas e substituídas por uma ligação a tracejado amarelo ao centro de gravidade correspondente (Cg).

5.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas

5.3.2.1. Considerações gerais para os métodos BO e MO

A reacção do Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ na presença do complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (**1**), a 55 °C (usando o método BO), sem co-solvente (SS), originou o 1,2-epoxiciclooctano (CyO) como único produto. Inicialmente, a reacção foi relativamente rápida, tendo-se obtido 66%/86% de conversão após 20 min/2 h (Figura 5.7, Tabela 5.3). Estes resultados concordam com os publicados na literatura para o complexo **1**, quando usado na mesma reacção, em condições reaccionais similares⁸. Em trabalhos anteriores observou-se que a

descarbonilação oxidativa de **1** com um excesso de *t*BHP origina uma mistura de [CpMoO₂Me] e [CpMoO(O₂)Me], que reagem com *t*BHP para originar diferentes espécies oxidantes responsáveis pela transferência de oxigénio para a olefina ^{5, 8}. Estes passos iniciais podem dar-se separadamente, i.e., antes da catálise ou *in situ* durante a catálise. A última estratégia pode ser mais conveniente na medida em que é excluído um passo na preparação do catalisador.

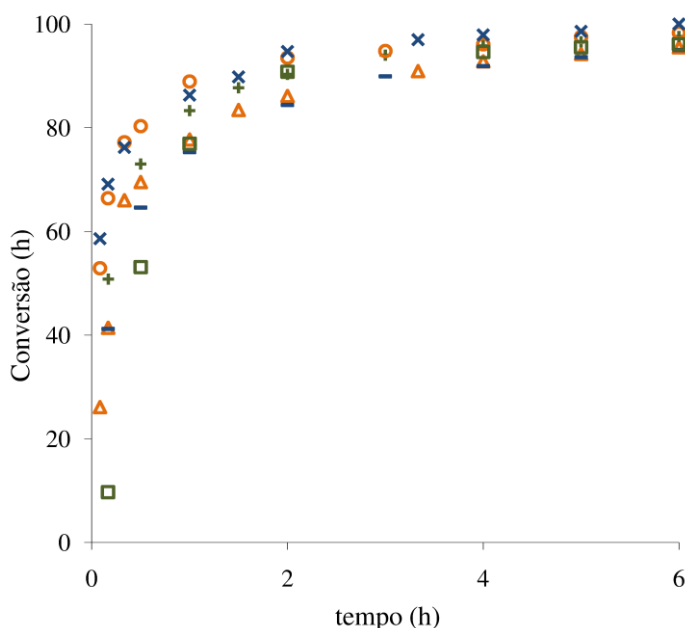


Figura 5.7. Epoxidação de cicloocteno com *t*BHP_{dec}, sem co-solvente, na presença do complexo **1** (BO (Δ); BO-preH (×); MO (○)), ou **1-arm** (BO(+)), ou usando **1** na presença de *t*BuOH, (BO (—)) ou com decano (BO(□)).

O uso directo de **1** não afectou as velocidades iniciais de reacção observadas ⁶⁻⁸. Além disso, testes preliminares mostraram que **1** é estável por longos períodos e pode ser armazenado sem requisitos especiais. O composto **1**, após ter sido exposto à luz ambiente, ao ar atmosférico e temperatura ambiente durante 30 dias (originando **1-arm**) foi usado num ensaio catalítico. Obteve-se uma curva cinética quase coincidente (as conversões eram ligeiramente maiores para **1-arm**) com a observada quando se usou o complexo **1** preparado prontamente (designa-se complexo “fresco”, por uma questão de simplificação)

(Figura 5.7). Esta estabilidade é muito atractiva quando comparada, por exemplo, com a dos complexos $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{Cl}]$ que devem ser armazenados abaixo da temperatura ambiente a não ser que o anel Cp' seja completamente substituído com grupos benzilo (mais difícil de sintetizar) ⁴.

A reacção de cicloocteno com *t*BHP usando o método MO originou o CyO como único produto, de modo similar ao que se observou com o método BO. No entanto, a velocidade inicial de reacção foi mais elevada no caso do método MO e as conversões às 6 h de reacção similares para os dois métodos (96–97%, Figura 5.7). Alguns trabalhos na literatura referem que o aquecimento MO (quando comparado com o aquecimento BO) permite acelerar a reacção do complexo precursor $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ com bases de Lewis como ligandos (L) formando-se complexos do tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$ ^{26, 27}. É possível que a descarbonilação do complexo **1** para dar espécies activas seja mais rápida no caso do método MO, resultando no aumento da velocidade glBOal da reacção do Cy.

Tabela 5.3. Epoxidação do cicloocteno com *t*BHP_{dec}, na presença do complexo **1**, a 55 °C.

Solvente	Propriedades		Potência de MO (W)	Conversão (%) ^[b]	
	dielétricas ^[c]				
	ϵ	ϵ'		BO	MO
-	-	-	60	66/86 (65) ^[c]	77/94 (89) ^[c]
DCE	10.4	1.321	60	72/98	96/99
Tolueno	2.4	0.096	180	47/90	79/96
<i>n</i> -Hexano	1.9	0.038	210	37/88	78/97

[a] Constante dielétrica (ϵ) e factor de perdas dielétricas (ϵ') a 25 °C.

[b] Conversão do cicloocteno após 20 min/2 h de reacção.

[c] Os valores entre parênteses referem-se à conversão após 2 h do segundo *batch*.

5.3.2.2. Efeito do solvente: método MO *versus* BO

A adição de co-solvente pode afectar a reacção catalítica. Por outro lado, os efeitos das propriedades do solvente, como a polaridade, podem tornar-se ainda mais significantes com o aquecimento por MO ³⁴. De modo a explorar este efeito, foram testados diferentes solventes orgânicos não coordenantes (*n*-hexano, tolueno, DCE) na reacção do Cy com *t*BHP_{dec}, a 55 °C, usando os métodos BO e MO. A potência de MO foi otimizada para cada solvente de modo a que a temperatura desejada fosse atingida em 30-40 s, sem sobreaquecimento (modo FPC, ar comprimido 20 psi) e seguiu a ordem (Tabela 5.3): *n*-hexano (210 W) > tolueno (180W) > DCE (60 W). As constantes dieléctricas (ϵ) e os factores de perdas dieléctricas (ϵ'), ambos medidos a 25°C, seguem uma ordem inversa da anterior: hexano (1.9, 0.038) < tolueno (2.4, 0.096) < DCE (10.4, 1.321) ⁶⁸. A quantidade de radiação MO absorvida depende das propriedades dieléctricas dos solventes (também podem existir outros factores associados com a emissividade do material do reactor, a geometria e o volume do reactor, que podemos considerar constantes neste estudo do efeito do solvente).

Para ambos os métodos de aquecimento, o tipo de solvente não afectou a selectividade do produto, que foi sempre 100% em CyO. No entanto, a velocidade de reacção para cada solvente foi maior para o método MO do que para o BO, similarmente ao observado sem co-solvente (Tabela 5.3). A mistura reaccional era inicialmente homogénea, mas depois tornou-se opaca sugerindo que **1** era mais solúvel que os oxomolibdénio relacionados, nas condições reaccionais aplicadas.

A conversão após 20 min seguiu a mesma ordem para ambos os métodos de aquecimento: hexano \approx tolueno < DCE. Possivelmente, o DCE (em comparação com os solventes menos polares testados) permitiu a estabilização de espécies intermediárias polares e melhorou a selectividade para a formação das espécies mais activas.

5.3.2.3. Estabilidade do catalisador: método MO *versus* BO

O efeito do método de aquecimento na estabilidade do catalisador foi investigado para a reacção do Cy com *t*BHP_{dec}, sem co-solvente, a 55 °C, por adição de uma nova carga de substrato e oxidante (em quantidades iguais às adicionadas no primeiro ensaio) ao

reactor após as primeiras 6 h de reacção (MO) ou 24 h (BO) e efectuou-se a monitorização do segundo ensaio de igual duração. Para ambos os métodos de aquecimento, a conversão decresceu do primeiro para o segundo ensaio (Figura 5.8, Tabela 5.3). Enumeram-se, seguidamente, algumas explicações possíveis para estes resultados:

- (i) as concentrações de olefina e oxidante mais baixas no segundo ensaio devido à diluição;
- (ii) diferenças na natureza das espécies activas;
- (iii) a existência inicial de *t*BuOH (subproduto da reacção de *t*BHP) que pode actuar como uma base de Lewis em competição com o *t*BHP na coordenação ao centro metálico (ácido de Lewis) ^{6,9}.

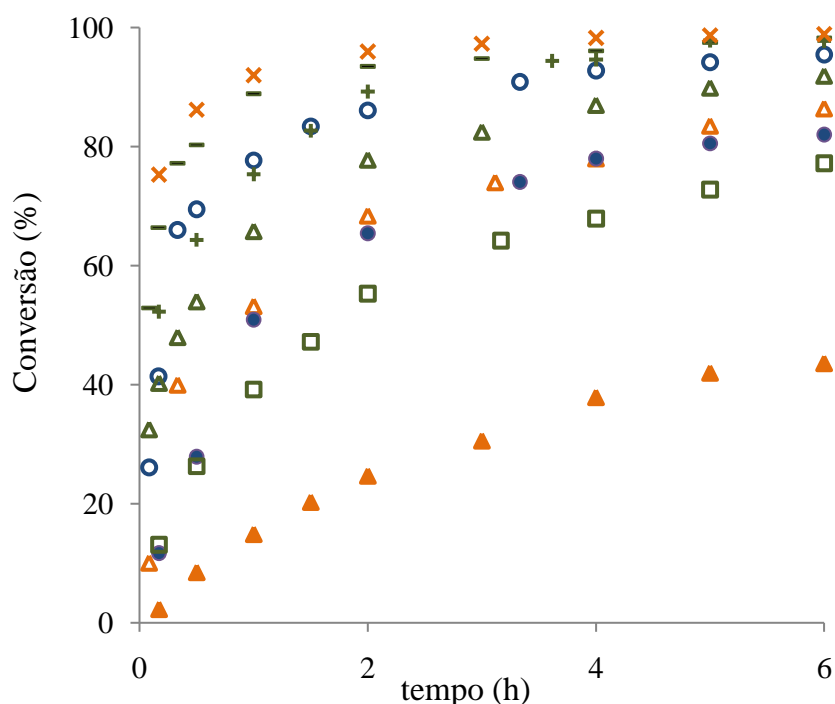


Figura 5.8. Epoxidação do cicloocteno com *t*BHP_{dec} na presença do complexo **1**, a 55 °C, usando os métodos de aquecimento BO ou MO (modo FPC): BO/SS – 1° (○) e 2° (●) ensaio; BO/[bmim]BF₄ – 1° (△) e 2° (▲) ensaio; MO/SS - 1° (–) e 2° (+) ensaios; MO/[bmim]BF₄ – 1° (△) e 2° (□) ensaio. A mesma reacção, mas usando o modo DC, sem co-solvente (×).

A hipótese (i) foi confirmada tendo em conta que a diluição do sistema reaccional Cy/*t*BHP_{dec} com *n*-decano (2 mL para 1.8 mmol Cy e 2.75 mmol *t*BHP_{dec}) conduziu a uma redução significativa na velocidade inicial de reacção (a conversão aos 10/30 min foi 10%/53%) em comparação com a reacção em condições mais concentradas (41%/70%), respectivamente (Figura 5.8). No que respeita à hipótese (ii), como mencionado acima com base na literatura, a descarbonilação oxidativa de **1** usando *t*BHP_{dec} em excesso origina uma mistura de complexos de molibdénio(VI) [CpMoO₂Me] e [CpMoO(O₂)Me] e foi descoberto, recentemente, que este último é menos activo ^{5, 8}. Possivelmente, a concentração de [CpMoO(O₂)Me] era maior no segundo ensaio que no primeiro, tornando a reacção mais lenta. A hipótese (iii) pôde ser excluída, porque a reacção de Cy na presença de uma quantidade equimolar de *t*BuOH e Cy (razões 1:*t*BHP_{dec}:Cy iguais às indicadas na secção 5.2.4) deu resultados similares aos obtidos sem *t*BuOH (Figura 5.7).

Com o método MO obteve-se 98% de conversão às 5 h em dois ensaios consecutivos (Figura 5.8). No caso do método BO a conversão no segundo ensaio (97%) era ligeiramente menor que a observado no primeiro ensaio (100%). Estes resultados podem dever-se em parte a:

- (i) diferenças no tempo de utilização do catalisador em cada ensaio para os métodos MO e BO (o último requer maiores tempos de residência para atingir a mesma conversão);
- (ii) cinética mais rápida no caso do método MO em comparação com BO.

A adição do complexo aos reagentes originou uma mistura opaca amarela, que se tornou posteriormente azul clara (opaca), nas reacções com ou sem co-solvente. O azul é a cor típica dos complexos de molibdénio(V). Numa tentativa de identificar as espécies metálicas presentes, separou-se o sólido do meio reaccional por centrifugação, lavagem com *n*-hexano e secagem ao ar e à t.a., originando um sólido azul escuro denominado **1-FS**. O espectro FT-IR ATR do sólido **1-FS** revelou a ausência das bandas atribuídas aos ligandos carbonilo e a presença de bandas atribuídas à unidade [MoO₂]²⁻ (956 cm⁻¹, fraca) e às vibrações das ligações O-O (867 cm⁻¹, média) e Mo-O (535 cm⁻¹, forte), sugerindo que se trata de uma mistura de complexos contendo grupos (di)oxo e/ou peroxo e/ou μ-oxo (Figura 5.4) ^{5, 69}. A dificuldade em dissolver este complexo impediu a obtenção de um espectro de ¹H RMN fiável. O sólido **1-FS** foi testado na reacção de epoxidação de cicloocteno a 55 °C, usando o método BO (Figura 5.9). O sólido não era totalmente solúvel no meio reaccional. A curva cinética para **1-FS** mostrou que a reacção de epoxidação foi

ligeiramente mais lenta que a observada para **1**, em condições reaccionais similares (mesma razão mássica de complexo:Cy:*t*BHP), Figura 5.8. As conversões após 10 min/2 h para **1-FS** e **1** foram 35%/83% e 41%/86%, respectivamente. No entanto, é de referir que a razão molar inicial complexo:substrato para o *batch* 1 do resíduo sólido **1-FS** era, provavelmente, consideravelmente maior que para o caso do *batch* 1 realizado para o complexo **1**. Neste último caso, o sólido surge como resíduo (ca. 8% (m/m)) e, por conseguinte, nada se pode concluir sobre a extensão da contribuição catalítica do **1-FS** para o teste catalítico partindo do complexo **1**; como o rendimento do **1-FS** é baixo pode ter uma contribuição catalítica menor.

O sólido azul recuperado **1-FS** foi armazenado ao ar durante um mês, originando um sólido denominado **1-FS-arm** que foi, posteriormente, usado na reacção do Cy com *t*BHP_{dec}, a 55 °C (método BO). Observaram-se curvas cinéticas quase coincidentes para **1-FS** e **1-FS-arm** e o CyO foi sempre o único produto obtido, sugerindo que o complexo **1-FS** é relativamente activo, muito selectivo para o epóxido e é relativamente estável (Figura 5.9).

Resultados similares foram obtidos por Al-Ajlouni *et al.* na medida em que também detectaram a formação de espécies de insolúveis azuis a partir da reacção de Cy com *t*BHP na presença de **1**, embora tenham referido que o sólido azul era completamente inactivo ⁵. Estes resultados contrastantes podem dever-se:

(i) diferentes condições reaccionais, ex. 55 °C neste trabalho e 20 °C na ref. ¹⁰ e, possivelmente, diferentes razões mássicas sólido:Cy:*t*BHP;

(ii) diferenças no procedimento usado para isolar o sólido azul que pode ter originado uma mistura de diferentes complexos de molibdénio.

De modo a investigar a contribuição das espécies dissolvidas no meio reaccional, adicionaram-se a olefina e o oxidante (em quantidades similares às usadas no primeiro ensaio) à fase líquida (**1-FL**) obtida após a separação do **1-FS** por filtração à temperatura da reacção (usando uma membrana Whatman 0.2 µm PVDF w/GMF) e a reacção foi monitorizada por mais 24 h, a 55 °C. Obtiveram-se resultados comparáveis aos do 2º ensaio (realizado sem filtração), embora as conversões sejam ligeiramente menores para **1-FL** (Figura 5.9). Estes resultados permitiram concluir que tanto a fase líquida como a fase sólida continham espécies de molibdénio activas. Foram feitas tentativas de precipitação do sólido presente na fase líquida, mas revelaram-se infrutíferas.

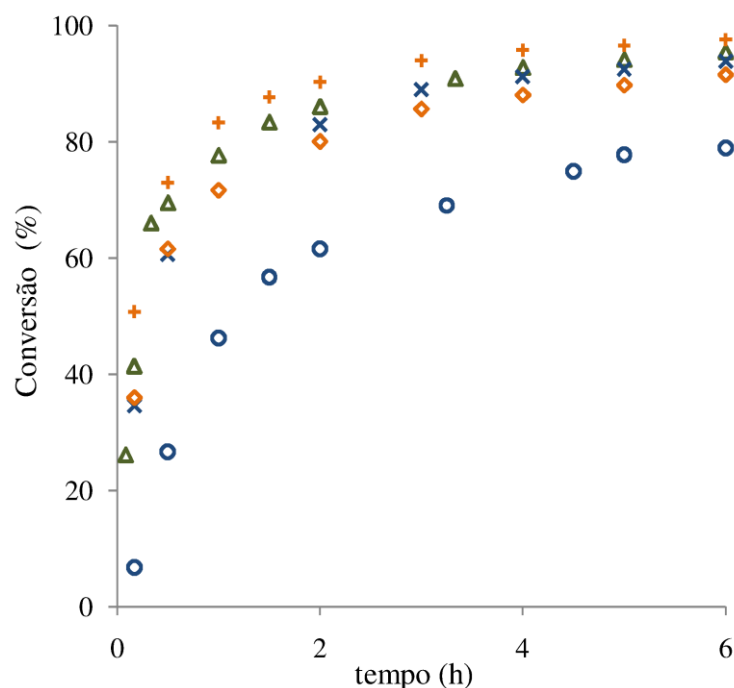


Figura 5.9. Epoxidação do cicloocteno com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ a 55 °C, usando o método de aquecimento BO (modo FPC) na presença do complexo **1** (Δ), **1-arm** (+), **1-FS** (×), **1-FS-arm** (◇) ou **1-FL** (○).

5.3.2.4. Complexo **1** no líquido iónico [bmim]BF₄: método MO vs BO

Os líquidos iónicos (LIs) absorvem eficientemente a radiação MO devido ao seu carácter iónico, o que pode melhorar consideravelmente as velocidades das reacções químicas^{20, 70, 71}. A reacção do Cy com $t\text{BHP}$ na presença de **1** foi investigada usando o LI [bmim]BF₄, a 55 °C. Este foi o LI escolhido uma vez que permite obter 100% selectividade para o epóxido, é relativamente estável em comparação com outros LIs como [bmim]PF₆⁷² e é relativamente barato. O complexo **1** dissolveu-se completamente no LI originando uma solução amarela e o LI era imiscível com cicloocteno. Em contraste com o observado para os solventes orgânicos, não se observou uma fase sólida no caso do sistema complexo **1**/LI.

A potência MO aplicada ao sistema **1**/IL foi 20 W, menor que a usada para o DCE ou sem co-solvente (60 W). Tal pode dever-se ao volume total da mistura reaccional ter sido mais pequeno no caso do LI e/ou a uma maior absorção de MO pelo LI. A reacção de Cy na presença de **1**/LI foi ligeiramente mais rápida (especialmente no início da reacção) para

o método MO em comparação com o método BO e o CyO foi sempre o único produto da reacção, formado com um rendimento de 86 e 92% após 6 h para os métodos BO e MO, respectivamente (Figura 5.8). Esta pequena diferença pode dever-se a limitações de transferência de massa envolvidas no sistema bifásico líquido-líquido, tornando menos evidente o efeito térmico na cinética da reacção.

Quando o sistema catalisador/LI foi recuperado e reutilizado (seguindo o procedimento na secção 3.2.4), a reacção do Cy foi mais lenta que no primeiro *batch*, usando o método BO ou MO (Figura 5.8). Algumas espécies activas podem ter sido removidas na extracção dos produtos, diminuindo a concentração de catalisador no segundo *batch* e, consequentemente, afectando a velocidade global de reacção para ambos os métodos de aquecimento. Nestes estudos não se observou a formação de sólido azul.

5.3.2.5. Factores responsáveis pelo efeito MO

Várias explicações têm sido adiantadas sobre os efeitos MO e existe alguma controvérsia se estes se devem a factores térmicos (i.e., tempo de aquecimento, gradiente de temperaturas) e/ou específicos (i.e., mudanças nas propriedades termodinâmicas e no perfil cinético)^{23, 25}. De modo a obter um maior conhecimento sobre os efeitos térmicos, a temperatura da mistura reaccional foi medida em função do tempo para os métodos MO e BO (com DCE, tolueno ou *n*-hexano e sem co-solvente, Figura 5.10). Para o método BO, as curvas temperatura de reacção *vs* tempo de reacção para os três co-solventes e para o caso sem solvente são quase coincidentes (Figura 5.10). Enquanto foram necessários cerca de 7 min para atingir 55±1 °C usando o método BO, a mesma temperatura foi atingida em menos de 45 s usando o método MO: para o método BO a temperatura aos 45 s era sempre menor que 38 °C. Então, o efeito MO servado (i.e., aumento da velocidade inicial) pode dever-se simplesmente ao aquecimento mais rápido da mistura reaccional. Esta hipótese foi suportada adicionalmente por um estudo comparativo dos dados cinéticos obtidos para o método MO (sem co-solvente) com o obtido para um ensaio realizado através do método BO-preH (ver detalhes na secção 5.2.4) Observou-se uma curva cinética para o método BO-preH aproximadamente coincidente com a observada para o método MO (Figura 5.7).

O efeito do método de aquecimento foi também investigado para a reacção do (*R*)-(+)-limoneno com *t*BHP_{dec}, na presença de **1**, sem co-solvente, a 55 °C, durante 2 h (Tabela 5.4). O principal produto de reacção foi o 1,2-epoxi-p-ment-8-eno (óxido de limoneno). A potência otimizada (OPI) usando o modo FPC para o limoneno (15 W) foi menor que a usada para o Cy (60 W), possivelmente devido a diferenças nas propriedades dieléctricas das olefinas, como discutido acima para os diferentes solventes. Similarmente ao observado para o Cy, o método MO melhorou a velocidade de reacção sem afectar a selectividade para o produto: para ambos os métodos de aquecimento, a selectividade para o 1,2-(+)-epoxi-p-ment-8-eno foi de 93% para 80% de conversão; o excesso diastereomérico do isómero *trans* sobre o respectivo isómero *cis* foi de 66 e 72% para os métodos BO e MO, respectivamente.

A energia de activação aparente (*E_a*) e os factores pré-exponenciais foram estimados pelo método das velocidades iniciais para o cicloocteno e para o limoneno na gama de temperaturas 45-65 °C, usando os métodos BO, BO-preH e MO (Tabela 5.4). Obtiveram-se valores de *E_a* e de factores pré-exponenciais similares para os métodos BO-preH e MO, mas diferentes para o método BO. Os resultados contrastantes observados para o método BO devem-se possivelmente ao facto de as velocidades iniciais da reacção serem inferiores em resultado do processo de aquecimento mais lento (nos instantes iniciais a temperatura é inferior a 55 °C).

Os resultados similares obtidos para os métodos MO e BO-preH sugerem que a radiação MO não induziu outros efeitos térmicos, além dos efeitos puramente físicos de aquecimento. No entanto, o primeiro método (MO) parece mais atractivo uma vez que o pré-aquecimento dos reagentes pode acarretar custos adicionais de energia e do processo.

A reacção de Cy usando o método MO pôde ainda ser optimizada de modo a minimizar o consumo de energia. Para o modo FPC (condições sem solvente, 60 W, 55 °C) a diminuição da pressão do ar no sistema de arrefecimento de 20 para 6 psi conduziu a um sobreaquecimento para 62 °C e, conseqüentemente, foram atingidas elevadas conversões (66%/89% e 81%/93% a 10 min/60 min, para 20 e 6 psi de ar, respectivamente). Usando uma pressão do ar mais baixa, a potência de MO optimizada (OPI) foi de 40 W.

Como alternativa ao modo FPC, existe o modo de controlo dinâmico (DC) que permite uma pré-agitação da mistura reaccional durante 15 s, à temperatura ambiente, antes da incidência da radiação MO. Neste caso, a potência variava (sendo sempre menor ou

igual à potência desejada) até que a temperatura desejada fosse atingida: a OPI para 55 °C e 20 psi de ar foi 60 W, similar ao modo FPC.

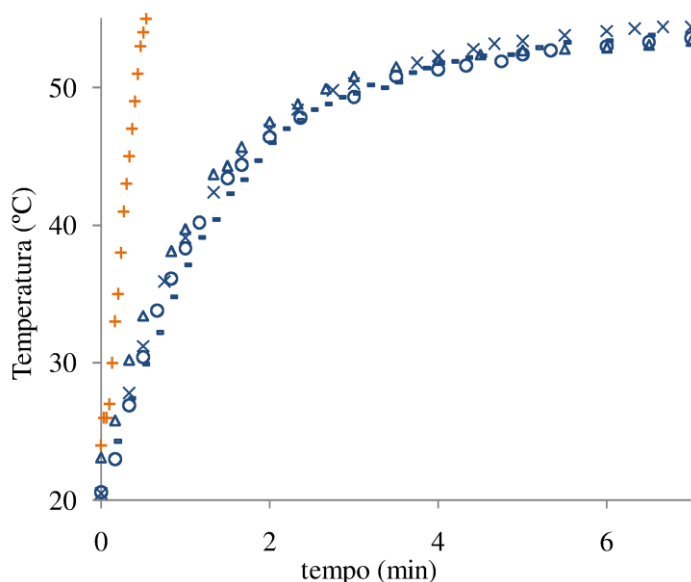


Figura 5.10. Dependência da temperatura (temperatura programada = 55 °C) da mistura reacional (para o cicloocteno, *t*BHP) com o tempo, usando aquecimento BO sem co-solvente (—), com tolueno (Δ), com DCE (x) e com *n*-hexano (○) ou usando aquecimento MO sem co-solvente (+).

Tabela 5.4. Epoxidação de olefinas com *t*BHP_{dec}, na presença de **1**, a 55 °C (sem co-solvente).

Olefina	Conversão (%) ^[a]			Ea (kJ mol ⁻¹) /		
				Factor pré-exponencial (mmol h ⁻¹)		
	MO	BO-preH	BO	MO	BO-preH	BO
<i>cis</i> -cicloocteno	77 / 94	76 / 95	66 / 86	184 / 2.4 × 10 ³⁰	187 / 7.4 × 10 ³⁰	93 / 1.6 × 10 ¹⁵
(<i>R</i>)-(+)-limoneno	80 / 91	85 / 88	59 / 80	113 / 3.3 × 10 ¹⁹	107 / 3.5 × 10 ¹⁹	68 / 9.5 × 10 ¹⁰

[a] Conversão da olefina a 20 min/2 h de reacção. A OPI (potência otimizada) para o cicloocteno e para o limoneno foi 60 W e 15 W, respectivamente.

5.4. Conclusões

A comparação do aquecimento por microondas e o aquecimento convencional (com banho de óleo) para a epoxidação de olefinas usando o [CpMo(CO)₃Me] (**1**) como precursor do catalisador e *t*BHP como oxidante demonstrou que o método de aquecimento não afecta a selectividade, originando o 1,2-epoxiciclooctano como único produto da reacção do cicloocteno e o 1,2-epoxi-ment-8-eno como principal produto (selectividade maior que 90% da reacção do (*R*)-(+)-limoneno). Contudo, o método de aquecimento pode afectar significativamente a velocidade inicial de reacção. Em comparação com o método BO, o método MO beneficiou a velocidade inicial da reacção e diminuiu os tempos de residência para atingir a mesma conversão, o que é favorável do ponto de vista da intensificação do processo. O método MO foi também vantajoso quando foram usados solventes orgânicos voláteis ou o líquido iónico [bmim]BF₄ como co-solventes; solventes que absorvem fracamente os microondas, como o tolueno e hexano, exigem potências optimizadas (OPIs) mais elevadas.

O uso de DCE como co-solvente para a epoxidação de olefinas aumentou a velocidade da reacção relativamente ao observado na ausência de um co-solvente, com as OPIs a serem similares para ambos os sistemas.

O efeito MO observado (melhoria das velocidades de reacção) nas condições aplicadas deve-se, essencialmente, a um aquecimento mais rápido da mistura reaccional (resultando numa velocidade de reacção inicial mais elevada), excluindo-se “efeitos específicos” frequentemente referidos na literatura. Esta hipótese foi suportada por: (i) medição da temperatura em função do tempo para os métodos BO e MO, (ii) pré-aquecimento dos reagentes e das paredes do reactor (usando o banho de óleo) antes da reacção catalítica, o que origina resultados comparáveis com os observados para o método MO e (iii) o facto de, para diferentes olefinas, os métodos MO e BO-preH originarem *E_a* e factores pré-exponenciais comparáveis (que são diferentes dos obtidos com o método BO). Em contraste com o método MO, o método BO-preH envolveu o pré-aquecimento dos reagentes, representando possíveis custos adicionais de energia e do processo. Para o método MO, as condições de operação puderam ser optimizadas de modo a utilizaram-se OPIs mais baixas (menor consumo de energia).

No capítulo 6 deu-se continuação ao estudo de complexos carbonilo com um anel ciclopentadienilo como ligando e em que o ligando metilo é substituído por um ligando alilo. Estes complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, com $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ (CpMe), $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp*) são conhecidos, mas não foram explorados na epoxidação de olefinas. O seu desempenho catalítico foi investigado e foram feitas tentativas de identificação das espécies activas.

5.5. Bibliografia

1. Trost, M. K.; Bergman, R. G., $\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}$ -Catalyzed epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides. *Organometallics* **1991**, 10, 1172-1178.
2. Thiel, W. R.; Fischer, R. W.; Herrmann, W. A., Multiple bonds between main-group elements and transition-metals .128. Methyltrioxorhenium(VII) as oxidation catalyst for metal-carbonyls. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, C9-C11.
3. Kühn, F. E.; Herrmann, W. A.; Hahn, R.; Elison, M.; Blumel, J.; Herdtweck, E., Multiple bonds between main-group elements and transition-metals .130. (Cyclopentadienyl)trioxorhenium(VII) - Synthesis, derivatives, and properties. *Organometallics* **1994**, 13, 1601-1606.
4. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kühn, F. E.; Romão, C. C., A simple entry to $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{chlorodioxomolybdenum(VI)}$ complexes ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$) and their use as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2003**, 22, 2112-2118.
5. Al-Ajlouni, A. M.; Veljanovski, D.; Capapé, A.; Zhao, J.; Herdtweck, E.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Kinetic studies on the oxidation of η^5 -cyclopentadienyl methyl tricarbonyl molybdenum(II) and the use of its oxidation products as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2009**, 28, 639-645.
6. Freund, C.; Abrantes, M.; Kühn, F. E., Monomeric cyclopentadiene molybdenum oxides and their carbonyl precursors as epoxidation catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3718-3729.
7. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M., Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455-2475.
8. Zhao, J.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E., Molybdenum and tungsten complexes of composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MR}'(\text{CO})_3$ and their use as olefin epoxidation catalyst precursors. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 265-271.
9. Valente, A. A.; Seixas, J. D.; Gonçalves, I. S.; Abrantes, M.; Pillinger, M.; Romão, C. C., $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ as a precatalyst for the epoxidation of olefins. *Catal. Lett.* **2005**, 101, 127-130.
10. Capapé, A.; Raith, A.; Kühn, F. E., Stable and catalytically highly active ansa compounds with cycloalkyl moieties as bridging units. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 66-70.
11. Abrantes, M.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pereira, C. C. L.; Gago, S.; Rodrigues, A. E.; Klinowski, J.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Amino acid-functionalized cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl complex and its use in catalytic olefin epoxidation. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1826-1833.
12. Gamelas, C. A.; Lourenço, T.; da Costa, A. P.; Simplicio, A. L.; Royo, B.; Romão, C. C., Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H_2O_2 and $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ as catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4708-4712.
13. Biradar, A. V.; Sathe, B. R.; Umbarkar, S. B.; Dongare, M. K., Selective cis-dihydroxylation of olefins using recyclable homogeneous molybdenum acetylide catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 285, 111-119.
14. Sakthivel, A.; Abrantes, M.; Chiang, A. S. T.; Kühn, F. E., Grafting of $\eta^5\text{-Cp}(\text{COOMe})\text{MoCl}(\text{CO})_3$ on the surface of mesoporous MCM-41 and MCM-48 materials. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1007-1011.
15. Jain, K. R.; Kühn, F. E., Immobilization of monomeric organometallic molybdenum oxo and carbonyl complexes and their application in epoxidation reactions. *Dalton Trans.* **2008**, 2221-2227.

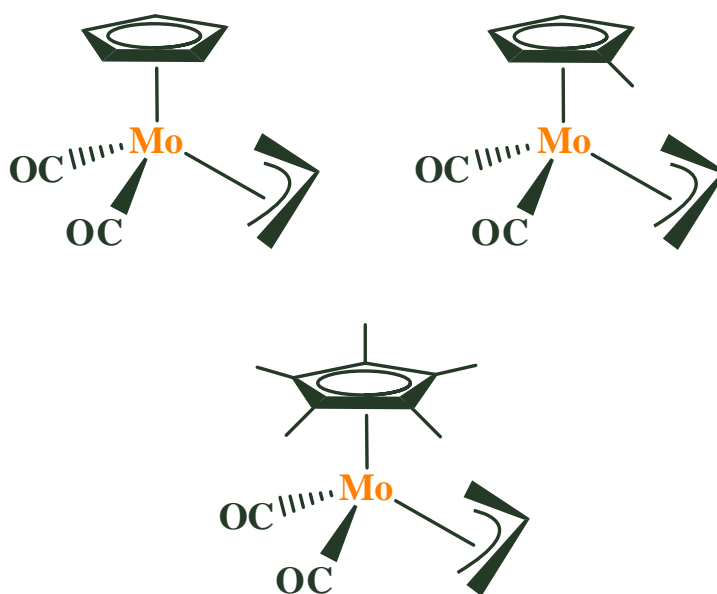
16. Abrantes, M.; Gago, S.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Santos, T. M.; Rocha, J.; Romão, C. C., Incorporation of a (cyclopentadienyl)molybdenum oxo complex in MCM-41 and its use as a catalyst for olefin epoxidation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4914-4920.
17. Abrantes, M.; Sakthivel, A.; Romão, C. C.; Kühn, F. E., A chiral menthyl cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl chloro complex: Synthesis, heterogenization on MCM-41/MCM-48 and application in olefin epoxidation catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3137-3145.
18. Braga, S. S.; Gago, S.; Seixas, J. D.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Santos, T. M.; Gonçalves, I. S.; Romão, C. C., β -cyclodextrin and permethylated β -cyclodextrin inclusion compounds of a cyclopentadienyl molybdenum tricarbonyl complex and their use as cyclooctene epoxidation catalyst precursors. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4757-4764.
19. Balula, S. S.; Coelho, A. C.; Braga, S. S.; Hazell, A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Seixas, J. D.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S., Influence of cyclodextrins on catalytic olefin epoxidation with metal-carbonyl compounds. Crystal structure of the TRIMEB complex with CpFe(CO)₂Cl. *Organometallics* **2007**, 26, 6857-6863.
20. Kühn, F. E.; Zhao, J.; Abrantes, M.; Sun, W.; Afonso, C. A. M.; Branco, L. C.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Romão, C. C., Catalytic olefin epoxidation with cyclopentadienyl-molybdenum complexes in room temperature ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 47-52.
21. Bruckmann, A.; Krebs, A.; Bolm, C., Organocatalytic reactions: effects of ball milling, microwave and ultrasound irradiation. *Green Chem.* **2008**, 10, 1131-1141.
22. Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J., Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225-9283.
23. de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 164-178.
24. Ardon, M.; Hogarth, G.; Oscroft, D. T. W., Organometallic chemistry in a conventional microwave oven: the facile synthesis of group 6 carbonyl complexes. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2429-2435.
25. Conner, W. C.; Tompsett, G. A., How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 2110-2118.
26. VanAtta, S. L.; Duclos, B. A.; Green, D. B., Microwave-assisted synthesis of group 6 (Cr, Mo, W) zerovalent organometallic carbonyl compounds. *Organometallics* **2000**, 19, 2397-2399.
27. Coelho, A. C.; Paz, F. A. A.; Klinowski, J.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Microwave assisted synthesis of molybdenum and tungsten tetracarbonyl complexes with a pyrazolylpyridine ligand. Crystal structure of cis-Mo(CO)₄{ethyl 3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl acetate}. *Molecules* **2006**, 11, 940-952.
28. Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A., Microwave-accelerated homogeneous catalysis in organic chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 717-727.
29. Badamali, S. K.; Clark, J. H.; Breeden, S. W., Microwave assisted selective oxidation of lignin model phenolic monomer over SBA-15. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2168-2170.
30. Bogdal, D.; Loupy, A., Application of microwave irradiation to phase-transfer catalyzed reactions. *Org. Process Res. Dev.* **2008**, 12, 710-722.
31. Young, D. D.; Nichols, J.; Kelly, R. M.; Deiters, A., Microwave activation of enzymatic catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10048-10049.
32. dos Santos, A. A.; Wendler, E. P.; Marques, F. D.; Simonelli, F., Microwave-accelerated epoxidation of α,β -unsaturated ketones with urea-hydrogen peroxide. *Lett. Org. Chem.* **2004**, 1, 47-49.
33. Berardi, S.; Bonchio, M.; Carraro, M.; Conte, V.; Sartorel, A.; Scorrano, G., Fast catalytic epoxidation with H₂O₂ and [gamma-SiW₁₀O₃₆(PhPO)₂]₄ in ionic liquids under microwave irradiation. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8954-8957.
34. Luque, R.; Badamali, S. K.; Clark, J. H.; Fleming, M.; Macquarrie, D. J., Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions. *Appl. Catal., A* **2008**, 341, 154-159.
35. Hidalgo, J. M.; Jurado, M. J.; Campelo, J. M.; Luque, R.; Romero, A. A., Preparation of Mesoporous Organically Modified Titanium Materials and their Activity in the Oxidation of Cyclohexene. *Catal. Lett.* **2008**, 126, 179-187.
36. Pillai, U. R.; Sahle-Demessie, E.; Varma, R. S., Microwave-expedited olefin epoxidation over hydrotalcites using hydrogen peroxide and acetonitrile. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2909-2911.
37. Wang, G. J.; Liu, Z. W.; Liu, Y. W.; Liu, G. Q.; Xu, M. X.; Wang, L., Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide over Mn-Ti-Al-MCM-41 Molecular Sieve under Microwave Irradiation. *Chin. J. Catal.* **2008**, 29, 1159-1164.
38. Yadav, G. D.; Borkar, I. V., Kinetic modeling of microwave-assisted chemoenzymatic epoxidation of styrene. *Alche J.* **2006**, 52, 1235-1247.

39. Piper, T. S.; Wilkinson, G., Alkyl and aryl derivatives of π -cyclopentadienyl compounds of chromium, molybdenum, tungsten, and iron. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104-124.
40. Piper, T. S.; Wilkinson, G., Cyclopentadienyl molybdenum derivatives. *Naturwissenschaften* **1955**, 42, 625.
41. King, R., *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York, **1965**; Vol. 1.
42. Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W., An improved synthesis of sodium and potassium cyclopentadienide. *Organometallics* **2003**, 22, 877-878.
43. Kottke, T.; Stalke, D., Crystal handling at low-temperatures. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619.
44. APEX2, Data Collection Software (version 2.1-RC13), Bruker AXS, delft, The Netherlands, 2006. In.
45. Cryopad, Remote monitoring and control (version 1.451), Oxford cryosystems, Oxford, UK, 2006.
46. RLATT: Reciprocal Lattice Viewer (version 3.0), Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2000.
47. G. M. Sheldrick, Bruker- Nonius CELL, NOW, Bruker AXS, Delft, The Netherlands, 2004.
48. SAINT+, Data Integration Engine (version 7.23a), Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2005.
49. G. M. Sheldrick, TWINABS: An empirical Absorption Correction Program (version 1.05), Bruker AXS, Madison, WI, USA, 2002.
50. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 64 (2008) 112.
51. G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
52. H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 39 (1983) 876.
53. Lai, R.; Bousquet, L.; Heumann, A., Synthesis and X-Ray structure (-)- Mo(η^5 -C₅Me₄-3-pinanyl)(CO)₃Me. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, 115-119.
54. Allen, F. H., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising 58 (2002) 380. *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* **2002**, 58, 380.
55. Allen, F. H.; Motherwell, W. D. S., Applications of the Cambridge Structural Database in organic chemistry and crystal chemistry. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, 58, 407.
56. Jutzi, P.; Schnittger, J.; Neumann, B.; Stammler, H. G., Tetra-*tert*-butylpentafulvalene as ligand in dinuclear molybdenum complexes - *cis*-arrangement without a metal metal bond. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, C13-C19.
57. Lai, R.; Berthome, J. F.; Lyothier, I.; Scheidecker, C.; Martin, S., Syntheses of disaccharide- and nucleoside-substituted cyclopentadienyl and indenyl ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 568-576.
58. Tamm, M.; Baum, K.; Frohlich, R.; Saarenketo, P., Synthesis and reactivity of doubly bridged μ - η^5 : η^7 -cyclopentadienylcycloheptatrienyl dimolybdenum complexes. *Organometallics* **2001**, 20, 1376-1386.
59. Fierro, R.; Bitterwolf, T. E.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A.; LiableSands, L. M., Synthesis and characterization of ring-coupled cyclopentadienyl and indenyl bimetallic derivatives of Cr, Mo and W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 524, 19-30.
60. Bell, W. L.; Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Eigenbrot, C. W.; Haltiwanger, R. C.; Pierpont, C. G.; Smart, J. C., Manganese tricarbonyl and methylmolybdenum tricarbonyl derivatives of the *as*-indacene bridging ligand. *Organometallics* **1988**, 7, 691-695.
61. Martins, A. M.; Branquinho, R.; Cui, J. L.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Fernandes, J.; Rodrigues, S. S., Syntheses and structures of molybdenum and tungsten pentabenzylcyclopentadienyl complexes: new chlorination reactions. *J. Organometal. Chem.* **2004**, 689, 2368-2376.
62. Sitzmann, H.; Walter, M. D.; Wolmershauser, G., Tricarbonyl(methyl)(5-1,2,4-tricyclohexylcyclopentadienyl)molybdenum *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, 58.
63. Lai, R.; Archavlis, A.; Faure, R.; Sanz, M., Ultrasound-promoted selective formation of optically active cyclopentadienyl ligands. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1997**, 3259-3262.
64. Lai, R.; Martin, S., A simple route to chiral carbohydrate-cyclopentadienyl and -indenyl ligands. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 2783-2786.
65. Alt, H. G.; Han, J. S.; Rogers, R. D., Synthesis and characterization of indenyl and fluorenyl functionalized cyclopentadienylcarbonylmethyl complexes of molybdenum and tungsten - Molecular-structures of (η^5 -C₅H₄CMe₂C₉H₇)M(CO)₃Me (M = MO, W), (η^5 -C₅H₄CMe₂C₁₃H₉)M(CO)₃Me and (η^5 - η^2 -C₅H₄CMe₂C₉H₇)Mo(CO)₂Me. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 115-124.
66. Rogers, R. D.; Atwood, J. L.; Rausch, M. D.; Macomber, D. W., Crystal-structures of (η^5 -C₅H₄COMe)Mo(CO)₃Me, (η^5 -C₅H₄COMe)W(CO)₃Me-(C₅H₄COMe)Mo(CO)₃Me, (η^5 -C₅H₄COMe)W(CO)₃Me. *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **1990**, 20, 555-560.
67. Bird, P. H.; Churchill, M. R., Crystal and molecular structure of dimeric azulenetricarbonylmethylmolybdenum. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 349-356.
68. Hayes, B. L., *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, CEM, **2002**.

69. Legzdins, P.; Phillips, E. C.; Sanchez, L., New types of organometallic oxo complexes containing molybdenum and tungsten. *Organometallics* **1989**, 8, 940-949.
70. Kuznetsov, D. V.; Raev, V. A.; Kuranov, G. L.; Arapov, O. V.; Kostikov, R. R., Microwave activation in organic synthesis. *Russ. J. Organ. Chem.* **2005**, 41, 1719-1749.
71. Leadbeater, N. E.; Torenius, H. M., A study of the ionic liquid mediated microwave heating of organic solvents. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3145-3148.
72. Valente, A. A.; Petrovski, Z.; Branco, L. C.; Afonso, C. A. M.; Pillinger, M.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; Nunes, C. D.; Gonçalves, I. S., Epoxidation of cyclooctene catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes in ionic liquids. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2004**, 218, 5-11.

Capítulo 6

Complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ como precursores de espécies activas



CAPÍTULO 6

Complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ como precursores de espécies activas

6.1. Introdução.....	221
6.2. Parte experimental.....	222
6.2.1. Materiais e métodos.....	222
6.2.2. Síntese dos complexos $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, em que Cp (1), CpMe (2) e Cp* (3)	223
6.2.3. DRX de monocristal	224
6.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas	227
6.3. Resultados e discussão	227
6.3.1. Síntese e caracterização de complexos dicarbonilo de $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$	227
6.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas	234
6.4. Conclusões.....	242
6.5. Bibliografia	244

6.1. Introdução

Os complexos alílicos $[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, em que Cp' é um ciclopentadienilo pentahapto coordenado (com/sem grupos substituintes) e $\text{M} \in \{\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}\}$, são bastante versáteis ¹⁻¹⁶. De um ponto de vista de síntese estes complexos servem como precursores para a síntese de uma diversidade de metallocenos ^{9, 10, 12-14}. A protonação do complexo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ com $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, seguida da coordenação de ciclopentadieno origina complexos η^4 -ciclopentadieno do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)]\text{BF}_4$ ^{9, 10}. Estes catiões servem de precursores para a preparação de complexos estruturalmente flexíveis, como o molibdenoceno e compostos análogos com a unidade $[\text{CpCp}'\text{Mo}]$, através de simples transformações ^{9, 10}.

Os grupos funcionais adjacentes ao grupo η^3 -alilo dos complexos alílicos de $\text{Mo}(\text{II})$ podem ser transformados com excelente estereosseletividade e regiosseletividade em cetonas e lactonas ^{15, 16}. Outra potencial aplicação concerne ao uso de complexos $[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ como marcadores em química bioorganometálica ¹⁷. Como referido anteriormente, complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} \in \{\text{Cl}, \text{alquilo}\}$) são precursores de catalisadores para a epoxidação de olefinas com *t*BHP ¹⁸⁻²⁴. Dependendo da natureza dos ligandos X e Cp' e/ou das condições reaccionais, as espécies $\text{Mo}(\text{VI})$ formadas pela oxidação *in situ* de $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ podem incluir $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{X}]$ e $[(\text{Cp}'\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$, o peroxocomplexo $[\text{Cp}'\text{MoO}(\text{O}_2)\text{X}]$ e o trioxocomplexo aniónico $[\text{Cp}'\text{MoO}_3]^-$ ^{22, 25, 26}. À formação destas espécies está subjacente a ocorrência de descarbonilação e, em alguns casos, a perda do ligando X . Estudos experimentais (cinética monitorizada por métodos espectroscópicos como ^1H RMN e espectroscopia UV/Vis) e teóricos (cálculos DFT, modelação cinética) indicaram que os complexos activam o *t*BHP para a transferência de oxigénio para a olefina formando um intermediário activo com um ligando *tert*-butilperóxido coordenado (detalhes na secção 1.6) ^{18, 22, 27}.

Complexos dicarbonilo η^3 -alilo de molibdénio do tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_n]$ (alilo= C_3H_5 ou $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ou ligando bidentado diimina) foram testados como precursores de catalisadores de epoxidação de olefinas ²⁸. Dímeros com uma ponte oxo do tipo $[\text{MoO}_2(\text{N-N})(\mu\text{-O})]_2$ foram propostos como as espécies activas, tendo sido referida a ocorrência de descarbonilação e a perda dos ligandos alilo e, possivelmente, de X . A perda dos ligandos X pode levar à formação de sub-produtos ácidos (HX) que, por

sua vez, pode afectar a estabilidade de espécies activas formadas. Por outro lado, no caso de reacções catalíticas em que se parte do precursor do catalisador, a acidificação do meio reaccional pode afectar negativamente a selectividade para os produtos desejados (ex. no caso de epóxidos mais sensíveis à abertura do anel e na presença de água podem ser formados dióis).

Seria interessante investigar complexos de molibdénio possuindo simultaneamente ligandos alilo e ciclopentadienilo (sem ligandos X) no sentido de identificar espécies formadas pela sua oxidação *in situ* e o respectivo desempenho catalítico. Neste sentido, investigou-se pela primeira vez os complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, com $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ (CpMe), $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Cp*), como precursores de catalisadores para a epoxidação de várias olefinas com *t*BHP ou H_2O_2 . Estudou-se a influência de substituintes no anel Cp' na actividade catalítica (supondo à partida que as espécies formadas possuiriam estes ligandos). Os complexos com $\text{Cp}' = \text{CpMe}$ ou Cp foram estruturalmente caracterizados por difracção de raios-X de monocristal.

6.2. Parte experimental

6.2.1. Materiais e métodos

Todas as preparações e manipulações foram realizadas usando técnicas padrão de Schlenk sob árgon. Os solventes foram secos através de procedimentos padrão, destilados sob árgon e armazenados com peneiros moleculares 4 Å. As análises elementares para CHN foram realizadas no ITQB, Oeiras, Portugal. Os espectros de ^1H e ^{13}C RMN foram medidos com um instrumento Bruker CXP 300 e os deslocamentos químicos expressos em ppm usando como referência o TMS. Os espectros de infravermelho foram registados num espectrofotómetro de FT-IR Unicam Mattson Mod 7000 FT-IR usando pastilhas KBr e/ou uma solução de CH_2Cl_2 . A solução *t*BHP_{dec} foi usada tal como recebida da Sigma-Aldrich (contendo até 4 % (m/m) de água).

6.2.2. Síntese dos complexos $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, em que Cp (1), CpMe (2) e Cp* (3)

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$

O complexo $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ (precursor usado para a síntese dos complexos **1**, **2** e **3**) foi preparado como descrito na literatura, com apenas algumas alterações ²⁹. A uma solução de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (5.0 g, 19 mmol) em MeCN (200 mL) adicionou-se cloreto de alilo (3.1 mL, 38 mmol), após o que a mistura reaccional foi colocada sob agitação ao refluxo. Após 12 h a solução (à t.a.) foi concentrada e deixou-se no frigorífico, tendo precipitado o composto desejado $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$. Rendimento: 5.2 g, 88%.

$[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ em que Cp (1), CpMe (2) e Cp* (3):

Os sólidos $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ e $\text{Cp}'\text{Li}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{CpMe}, \text{Cp}^*$) foram pesados para um schlenk na caixa de luvas (razão molar 1:1). No exterior da caixa de luvas e com o schlenk num banho a cerca de -70°C , adicionou-se o solvente (THF ou tolueno) pré-arrefecido às misturas. Posteriormente, estas foram lentamente agitadas até atingirem a temperatura ambiente (cerca de 12 h).

Para o caso de **1**, a solução foi evaporada até à secura e sublimada, tendo-se isolado o complexo amarelo. Melhores rendimentos foram obtidos para os complexos com CpMe e Cp* através do seguinte tratamento: após se terem levado as soluções à secura, os resíduos foram extraídos com hexano a 40°C durante algumas horas. A solução amarela resultante do extracto foi concentrada, tendo-se isolado os complexos amarelos, que foram recristalizados com hexano/ EtO_2 a -30°C .

$[(\text{CpMe})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (1):

Reagentes: CpLi (0.55 g, 6.44 mmol), $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ (2.00 g, 6.44 mmol). Solvente: THF.

Rendimento: 1.4 g, 80%. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{MoO}_2$ (272.15). AE: teórico - C 48.55, H 4.44%; experimental - C 48.56, H, 4.49%. ^1H RMN (300 MHz, t.a., CDCl_3): $\delta = 5.15$ (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 5.09 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 3.76 (m, 1H, H-2 do alilo), 2.66 (d, 2H, H-1,3 do alilo), 1.87 (s, 3H, Me), 0.93 (d, 2H, H-1,3 do alilo) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, t.a., CDCl_3): 237.5

(CO), 92.7, 88.2 (C₅H₄Me), 69.2 (C-2 do alilo), 41.0 (C-1,3 do alilo), 13.5 (C₅H₄Me) ppm.
FT-IR (CH₂Cl₂) = 1944 (vs), 1858 (vs, ν_{CO}) cm⁻¹.

[(CpMe)Mo(CO)₂(η^3 -C₃H₅)] (2):

Reagentes: CpMeLi (0.55 g, 6.44 mmol), [(η^3 -C₃H₅)Mo(CO)₂(NCMe)₂Cl] (2.00 g, 6.44 mmol). Solvente: THF.

Rendimento: 1.54 g, 88%. C₁₁H₁₂MoO₂ (272.15). AE: teórico - C 48.55, H 4.44%; experimental - C 48.56, H, 4.49%. ¹H RMN (300 MHz, t.a., CDCl₃): δ = 5.15 (s, 2H, C₅H₄Me), 5.09 (s, 2H, C₅H₄Me), 3.76 (m, 1H, H-2 do alilo), 2.66 (d, 2H, H-1,3 do alilo), 1.87 (s, 3H, Me), 0.93 (d, 2H, H-1,3 do alilo) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, t.a., CDCl₃): 237.5 (CO), 92.7, 88.2 (C₅H₄Me), 69.2 (C-2 do alilo), 41.0 (C-1,3 do alilo), 13.5 (C₅H₄Me) ppm.
FT-IR (CH₂Cl₂) = 1944 (vs), 1858 (vs, ν_{CO}) cm⁻¹.

[Cp*Mo(CO)₂(η^3 -C₃H₅)] (3):

Reagentes: Cp*Li (0.69 g, 4.83 mmol), [(η^3 -C₃H₅)Mo(CO)₂(NCMe)₂Cl] (1.50 g, 4.83 mmol). Solvente: tolueno.

Rendimento: 0.92 g, 58%. C₁₅H₂₀MoO₂ (328.25). AE: teórico - C 54.88, H 6.14%; experimental - C 54.72, H 6.00%. ¹H RMN (300 MHz, t.a., CDCl₃): δ = 2.80 (m, 1H, H-2 do alilo), 2.12 (d, 2H, H-1,3 do alilo), 1.79 (s, 15H, Me), 0.90 (d, 2H, H-1,3 do alilo) ppm. ¹³C RMN (75 MHz, t.a., CDCl₃): δ = 240.3 (CO), 103.4 (Cp*), 75.3 (C-2), 43.2 (C-1,3do alilo), 10.5 (Me) ppm. FT-IR (CH₂Cl₂): 1933 (vs), 1846 (vs, ν_{CO}) cm⁻¹.

6.2.3. DRX de monocristal

Os cristais de **2** e **3** foram recolhidos manualmente dos recipientes de cristalização e colocados num Hampton Research CryoLoops usando óleo de vácuo perfluoropoliéter FOMBLIN Y (LVAC 25/6) da Aldrich³⁰, com a ajuda de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss. Os dados foram recolhidos num difractómetro Bruker X8 Kappa APEX II com um detector de área CCD (radiação Mo K α monocromada pelo uso de um filtro de grafite λ = 0.7107 Å) controlado pelo software APEX2³¹ e equipado com um crióstato Oxford Cryosystems Series 700, monitorizado remotamente

usando o software Cryopad³². As imagens foram processadas usando o software SAINT+³³ e os dados corrigidos para a absorção pelo método semiempírico de aquisições múltiplas de reflexões implementado no SADABS³⁴. As estruturas foram resolvidas usando o algoritmo de síntese Patterson implementado em SHELXS-97³⁵, que permitiu a localização imediata do molibdénio central para cada complexo.

Todos os átomos restantes (diferentes de H) foram localizados directamente em mapas de diferenças de Fourier calculados através de sucessivos refinamentos em F^2 de mínimos quadrados com matriz completa usando o SHELXL-97³⁶. As posições dos átomos, excepto os de hidrogénio, foram sucessivamente refinadas usando parâmetros de deslocamento anisotrópico. Os átomos de hidrogénio ligados ao carbono foram localizados nas suas posições idealizadas usando as instruções apropriadas HFIX em SHELXL: 43 para átomos de H aromáticos associados com os anéis Cp, 13 e 23 para átomos de H centrais e periféricos dos ligandos η^3 -alilo, 137 para o grupo metilo substituinte do CpMe e 127 para os mesmos grupos pertencentes Cp. Estes átomos de hidrogénio foram incluídos em subsequentes ciclos de refinamento numa aproximação *riding-motion* com parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos (U_{iso}) fixados para tempos 1.2 ou 1.5 (só para unidades Me) vezes o U_{eq} para o átomo de carbono coordenado.

O último mapa de diferenças de Fourier para **2** apresentou o pico (0.263 eÅ^{-3}) e o buraco (-0.272 eÅ^{-3}) localizados a 0.50 Å do H(8) e 0.32 Å do H(8) (ambos associados com o ligando (η^3 -alilo), respectivamente; para **3**, o pico (0.362 eÅ^{-3}) e buraco (-0.295 eÅ^{-3}) situam-se a 0.66 Å do C(6) e 1.26 Å do H(9C) (ambos associados com o ligando Cp* e localizados no plano de espelho cristalográfico do grupo espacial $Pnma$), respectivamente. A informação relativa à recolha de dados cristalográficos e detalhes do refinamento da estrutura está sumariada na tabela 6.1. O software usado para as figuras foi o Crystal Impact Diamond.

Tabela 6.1. Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura para $[(\text{CpMe})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**2**) e $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**3**).

	2	3
Fórmula	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{MoO}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{MoO}_2$
Massa molecular relativa	272.15	328.25
Temperatura (K)	150(2)	180(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$Pnma$
$a/\text{\AA}$	8.2649(5)	9.5295(7)
$b/\text{\AA}$	11.4169(7)	13.4922(9)
$c/\text{\AA}$	11.1609(6)	11.4888(7)
$\beta/^\circ$	103.381(2)	—
Volume/ \AA^3	1024.55(10)	1477.16(17)
Z	4	4
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1.764	1.476
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.249	0.880
$F(000)$	544	672
Tamanho do cristal (mm)	0.26×0.08×0.08	0.30×0.06×0.01
Tipo de cristal	Blocos amarelos	Agulhas amarelas
Gama de θ	3.57 a 25.35	3.55 a 25.34
Gama de índices	$-9 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$	$-10 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 16$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflexões recolhidas	29069	23397
Reflexões independentes	1861 ($R_{\text{int}} = 0.0308$)	1397 ($R_{\text{int}} = 0.0499$)
Reflexões independentes	1861 ($R_{\text{int}} = 0.0308$)	1397 ($R_{\text{int}} = 0.0499$)
Completude dos dados	99.3%	99.4%
Reflexões independentes	1861 ($R_{\text{int}} = 0.0308$)	1397 ($R_{\text{int}} = 0.0499$)
Completude dos dados	99.3%	99.4%
Dados/ parâmetros	1861 / 128	1397 / 91
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$] ^[a,b]	$R1 = 0.0139$, $wR2 = 0.0329$	$R1 = 0.0263$, $wR2 = 0.0549$
Índices R finais (todos os dados) ^[a,b]	$R1 = 0.0157$, $wR2 = 0.0338$	$R1 = 0.0380$, $wR2 = 0.0593$

Tabela 6.1. Conclusão.

Esquema de pesos para o refinamento ^[c]	$m = 0.0128, n = 0.7356$	$m = 0.0199, n = 2.1687$
Pico e buraco nos mapas de Fourier/e Å ⁻³	0.263 e -0.272	0.362 e -0.295
$[a] R1 = \sum \ F_o\ - \ F_c\ / \sum \ F_o\ ; [b] wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]}$		
$[c] w = 1 / \left[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP \right] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$		

6.2.4. Epoxidação catalítica de olefinas

A epoxidação do cicloocteno (Cy) em fase líquida foi realizada a 55 °C (usando um banho de óleo aquecido e agitação de 800 rpm) em atmosfera de ar. Ao vaso reaccional (microrreator de 5mL) foram adicionados o complexo de molibdénio (18 μmol), a olefina (1.8 mmol), o oxidante (5.5 mmol *t*BHP_{dec}, *t*BHP_{aq} ou H₂O₂aq) e, alternativamente, DCE (2 mL) ou rtIL (100 μL). Nos ensaios com olefinas diferentes (oct-1-eno, *trans*-2-oct-2-eno, ciclododeceno, (*R*)-(+)-limoneno), o DCE (2 mL) foi usado como solvente. As amostras foram retiradas periodicamente e analisadas usando um GC Varian 3800 equipado com uma coluna capilar (SPB-5, 20 m × 0.25 mm × 0.25 μm) e um detector FID. O undecano foi usado como padrão interno adicionado após a reacção.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Síntese e caracterização de complexos dicarbonilo de η³-C₃H₅

A reacção de [(η³-C₃H₅)Mo(CO)₂(NCMe)₂Cl] com os sais de lítio de ciclopentadieno (Cp) ou metilciclopentadieno (CpMe) em THF originou os complexos [CpMo(CO)₂(η³-C₃H₅)] (**1**) e [(CpMe)Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)] (**2**) com rendimentos entre 80-90 %. Quando a mesma reacção foi conduzida usando o sal de lítio de pentametilciclopentadieno (Cp*), o rendimento do complexo dicarbonilo desejado [Cp*Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)] (**3**) foi muito

menor, mas pôde ser melhorado para 58% usando o tolueno como solvente em vez de THF.

Os complexos **1-3** (Figura 6.1) são sólidos de cor amarela, que podem ser armazenados sob azoto sem se alterarem por longos períodos de tempo. São solúveis em solventes polares como CH₂Cl₂ e etanol, assim como em solventes menos polares como *n*-hexano e éter dietílico.

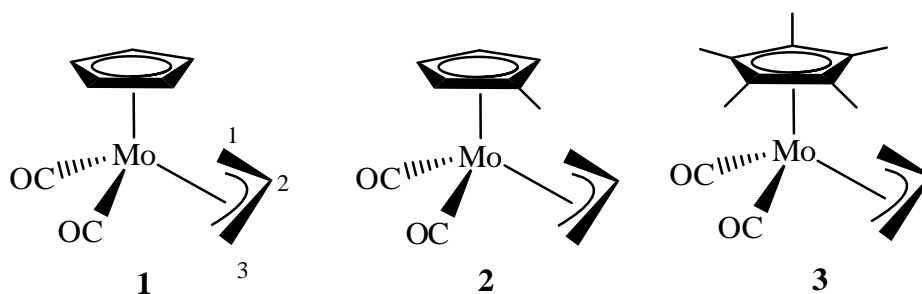


Figura 6.1. Estrutura química dos complexos alílicos **1-3** (a numeração do ligando alilo no complexo **1** foi a usada na análise de ¹H RMN).

Como esperado, os espectros de FT-IR dos complexos apresentam um par de bandas correspondentes às vibrações da elongação dos carbonilos entre ca. 1845 e 1950 cm⁻¹. As frequências de elongação para as soluções dos complexos em CH₂Cl₂ seguiram a ordem **1** (1859, 1946 cm⁻¹) ≈ **2** (1858, 1944 cm⁻¹) > **3** (1846, 1933 cm⁻¹). A $\nu(\text{CO})$ a frequências mais baixas para o complexo **3** pode ser atribuída à presença dos grupos substituintes metilo do anel ciclopentadienilo (Cp*) que podem contribuir para uma maior densidade electrónica do centro metálico e numa maior retrodoação π aos ligandos carbonilo (ligação π dativa Mo→CO) e, conseqüentemente, numa ordem da ligação C-O mais baixa. À temperatura ambiente, os espectros de ¹H RMN em solução revelaram apenas um conjunto de sinais correspondentes aos ligandos alilo relativo apenas a um dos isómeros (secção 6.2.2), presumivelmente, devido à mais rápida interconversão exo-endo destes ligandos relativamente à escala de tempo de aquisição do RMN. Na literatura, foi descrita um comportamento dinâmico em solução dependente da temperatura similar para o complexo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ³⁷.

As estruturas cristalinas dos complexos **2** e **3** foram determinadas por DRX de monocristal (Figura 6.2 e Tabela 6.2).

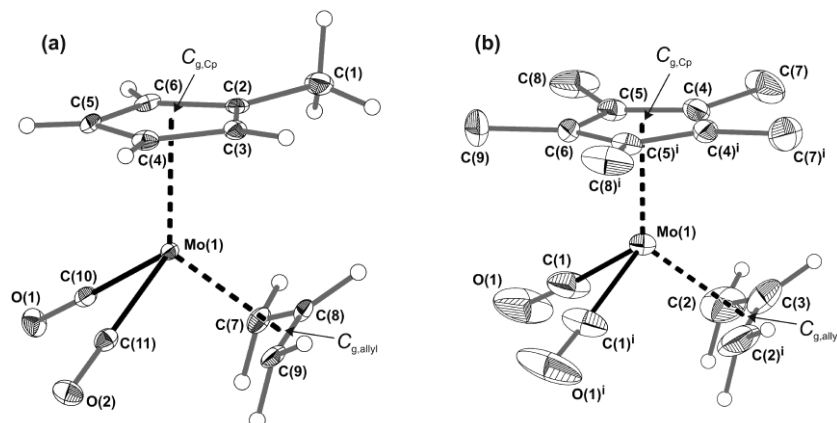


Figura 6.2. Representação esquemática das unidades moleculares presentes nas estruturas dos cristais de $[(\text{CpMe})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (a) e $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (b) com a identificação atômica de todos os átomos (excepto os de hidrogénio). Os elipsóides térmicos estão desenhados com um grau de probabilidade de 30% e os átomos de hidrogénio representados como pequenas esferas com raios arbitrários (os que pertencem ao ligando Cp^* no complexo **3** foram omitidos). As ligações Mo-C dos ligandos $\eta^5\text{-CpMe}$, $\eta^5\text{-Cp}^*$ e $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ foram substituídas por ligações a tracejado aos centros de gravidade ($C_{g,\text{Cp}}$ e $C_{g,\text{alilo}}$, respectivamente). Os comprimentos das ligações e os ângulos estão registados na Tabela 6.2. Transformação simétrica usada para gerar átomos equivalentes: (i) $x, 1.5 - y, z$.

Enquanto o complexo **3** é simétrico, com um plano de espelho cristalográfico a bissectar o ângulo $\text{O}=\text{C}-\text{Mo}-\text{C}=\text{O}$ (e, consequentemente, os ligandos $\eta^5\text{-Cp}^*$ e $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$, Figura 6.2), o mesmo não se verificou para **2**. O isolamento deste isómero conformacional pode ser entendido, tendo em conta as interações supramoleculares que intervêm no empacotamento do cristal de **2** (ver discussão abaixo).

Os centros de molibdénio nos complexos **2** e **3** apresentam na sua esfera de coordenação dois grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), um anel metilciclopentadienilo (para **2**) ou um anel pentametilciclopentadienilo (para **3**) e um ligando alilo (Figura 6.2 e Tabela 6.2).

Tabela 6.2. Comprimento das ligações (Å) e ângulos (°) para os ambientes de coordenação do molibdênio presentes nos compostos **2** e **3**.^[a-c]

[(CpMe)Mo(CO) ₂ (η ³ -C ₃ H ₅)] (2)			
Mo(1)–C(2)	2.4077(16)	C _{g,Cp} –Mo(1)–C(10)	120.65(6)
Mo(1)–C(3)	2.3812(16)	C _{g,Cp} –Mo(1)–C(11)	122.54(6)
Mo(1)–C(4)	2.3263(16)	C _{g,Cp} ···Mo(1)···C _{g,alilo}	126.33(6)
Mo(1)–C(5)	2.2982(16)	C(10)–Mo(1)–C(11)	79.68(7)
Mo(1)–C(6)	2.3364(16)	C(10)–Mo(1)–C _{g,alilo}	99.72(6)
Mo(1)–C(7)	2.3427(17)	C(11)–Mo(1)–C _{g,alilo}	96.60(6)
Mo(1)–C(8)	2.2261(16)		
Mo(1)–C(9)	2.3293(17)		
Mo(1)–C(10)	1.9554(17)		
Mo(1)–C(11)	1.9423(18)		
Mo(1)···C _{g,Cp}	2.0185(1)		
Mo(1)···C _{g,alilo}	2.0488(1)		
[Cp*Mo(CO) ₂ (η ³ -C ₃ H ₅)] (3)			
Mo(1)–C(1)	1.928(3)	C _{g,Cp} –Mo(1)–C(1)	120.13(2)
Mo(1)–C(2)	2.321(3)	C _{g,Cp} ···Mo(1)···C _{g,alilo}	127.05(2)
Mo(1)–C(3)	2.202(5)	C(1)–Mo(1)–C(1) ⁱ	82.2(2)
Mo(1)–C(4)	2.379(2)	C(1)–Mo(1)–C _{g,alilo}	98.41(2)
Mo(1)–C(5)	2.327(3)		
Mo(1)–C(6)	2.296(4)		
Mo(1)···C _{g,Cp}	2.008(1)		
Mo(1)···C _{g,alilo}	2.035(1)		

[a] C_{g,Cp} – centróide dos anéis aromáticos η⁵-CpMe e η⁵-Cp* coordenados [C(2)-C(6) e C(4)-C(6) para **2** e **3**, respectivamente].

[b] C_{g,alilo} – centróide dos ligandos η³-alilo coordenados [C(7)-C(9) e C(2)-C(3) para **2** e **3**, respectivamente].

[c] Transformação simétrica usada para gerar átomos equivalentes: (i) x, 1.5-y, z.

Embora tenham sido já referidas estruturas de um número considerável de complexos dicarbonilo de molibdénio possuindo um anel aromático Cp' ^{17, 38-45}, a maioria das que se assemelham a **2** e **3** foram descritas nos anos 1980: [CpMo(CO)₂(η^3 -C₃H₅)] por Faller *et al.* ⁴⁶ e [(AcCp)Mo(CO)₂(η^3 -C₃H₅)] (Ac = acetilo) por Vanarsdale e Kochi ⁴⁷.

As distâncias Mo-C observadas para os grupos η^3 -C₃H₅ e Cp' são típicas dos modos de coordenação η^5 e η^3 , respectivamente, como revelado pelas pesquisas sistemáticas na Cambridge Structural Database (CSD, Versão 5.27, Novembro 2005 ^{48, 49}) para dados geométricos de arranjos estruturais similares. Para os anéis Cp substituídos os comprimentos das ligações Mo-C localizam-se nas gamas 2.2982(16)-2.4077(16) Å para **2** e 2.296(4)-2.379(2) Å para **3** (Tabela 6.2), o que concorda com os valores registados para complexos relacionados (dados de CSD: CpMe, 139 entradas, gama 2.18-2.53 Å com uma média de 2.38 Å; Cp*, 292 entradas, gama 2.17-2.53 Å com média de 2.36 Å).

Os comprimentos das ligações Mo-C com grupos η^3 -C₃H₅ encontram-se nas gamas 2.2261(16)-2.3427(17) Å para **2** e 2.202(5)-2.321(3) Å para **3**, que, mais uma vez, se localizam nos intervalos esperados (121 entradas na CSD com valores entre 2.13 e 2.56 Å, média de 2.33 Å). Como se observa geralmente para complexos com uma geometria do tipo *three-legged piano-stool* (“banco de piano com três pernas”), as distâncias Mo-C com o grupo CpMe indicaram claramente um ligeiro desvio do modo de coordenação esperado η^5 para o tipo η^3 , com os comprimentos das ligações de Mo-C(2,3) de **2** estatisticamente maiores (Figura 6.2, Tabela 6.2). Esta característica estrutural do composto **2** (mas não de **3**) pode ser compreendida tendo em conta que:

(i) a unidade Cp* tem simetria local pseudo-C₅ e, conseqüentemente, o efeito da repulsão estereoquímica é uniformemente distribuído ao longo dos cinco átomos de carbono do anel;

(ii) o substituinte metilo de CpMe está próximo de C(2) e C(3).

Os comprimentos de ligação Mo-C com os grupos C≡O foram localizados na gama de 1.928(3)-1.9554(17) (Tabela 6.2) e são consistentes com os valores registados para estruturas de molibdénio relacionadas (1415 entradas no CSD, gama 1.64-2.37 Å com média de 1.97 Å). Tendo em conta a ausência de interações estruturalmente significantes envolvendo directamente estes grupos carbonilo coordenados (ver a discussão abaixo acerca das interações intermoleculares que medeiam o empacotamento cristalino dos complexos individuais), é interessante que a geometria das ligações Mo-C≡O seja

diferente para os dois complexos: enquanto em **2** os ângulos de interacção $\angle[\text{Mo}(1)\text{--C}(10,11)\text{--O}(1,2)]$ são quase lineares [$178.1(1)^\circ$ e $179.7(1)^\circ$], em **3** o $\angle[\text{Mo}(1)\text{--C}(1)\text{--O}(1)]$ da conexão cristalograficamente independente desvia-se da idealidade [$176.8(1)^\circ$]. Estas diferenças estruturais provêm muito provavelmente do impedimento estereoquímico criado pela proximidade do grupo coordenado $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ que é, em média, próximo dos grupos $\text{C}\equiv\text{O}$ em **3**.

Substituindo as ligações Mo-C supracitados de cada ligando orgânico por uma simples conexão aos centros de gravidade correspondentes ($C_{g,\text{Cp}}$ e $C_{g,\text{alilo}}$), as geometrias de coordenação global do molibdénio podem ser consideradas como tetraedros altamente distorcidos, típicos da classe de complexos *three-legged piano stool* aos quais estes compostos pertencem.

Embora as distâncias de ligação sejam, para cada complexo, aproximadamente idênticas [localizadas nas gamas de $1.9423(18)\text{--}2.049(1)\text{ \AA}$ para **2** e $1.928(3)\text{--}2.035(1)\text{ \AA}$ para **3**], os ângulos tetraédricos internos reflectem claramente as diferentes unidades químicas coordenadas a estes centros metálicos, variando de $79.68(7)^\circ$ a $126.33(6)^\circ$ para **2** e de $82.2(2)^\circ$ a $127.05(2)^\circ$ para **3** (Tabela 6.2). No entanto, os ângulos basais C–Mo–($C, C_{g,\text{alilo}}$) para os dois complexos são aproximadamente idênticos, variando de $79.68(7)^\circ$ a $99.72(6)^\circ$ para **2** e de $82.2(2)^\circ$ a $98.41(2)^\circ$ para **3** (Figura 6.2, Tabela 6.2).

Os diferentes ângulos tetraédricos internos mencionados acima estão também relacionados intimamente com a tensão estereoquímica imposta em cada complexo individual pela coordenação dos ligandos Cp' . De facto, uma vez que o Cp^* é claramente mais impedido do ponto de vista estereoquímico que CpMe , a distância média no composto **3** entre a última unidade e o grupo alilo coordenado tende a ser ligeiramente maior, conduzindo a um maior ângulo $C_{g,\text{Cp}}\cdots\text{Mo}\cdots C_{g,\text{alilo}}$ (Figura 6.2, Tabela 6.2). Como resultado e de modo a minimizar a repulsão entre as unidades que compõem a esfera de coordenação do molibdénio, os grupos $\text{C}\equiv\text{O}$ coordenados em **3** tendem a estar mais afastados, o que conduz a um maior ângulo $\text{O}\equiv\text{C}\text{--Mo--C}\equiv\text{O}$.

Os complexos $[(\text{CpMe})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ interagem na estrutura cristalina de **2** através de duas interacções $\text{C--H}\cdots\pi$ moderadamente fortes, mas cooperativas [$d(\text{C}\cdots C_{g,\text{Cp}})$ de $3.563(1)\text{ \AA}$ e $\angle(\text{CHC}_{g,\text{Cp}})$ de ca. 149°], envolvendo o substituinte metilo de um complexo e um anel aromático do outro (a, Figura 6.3).

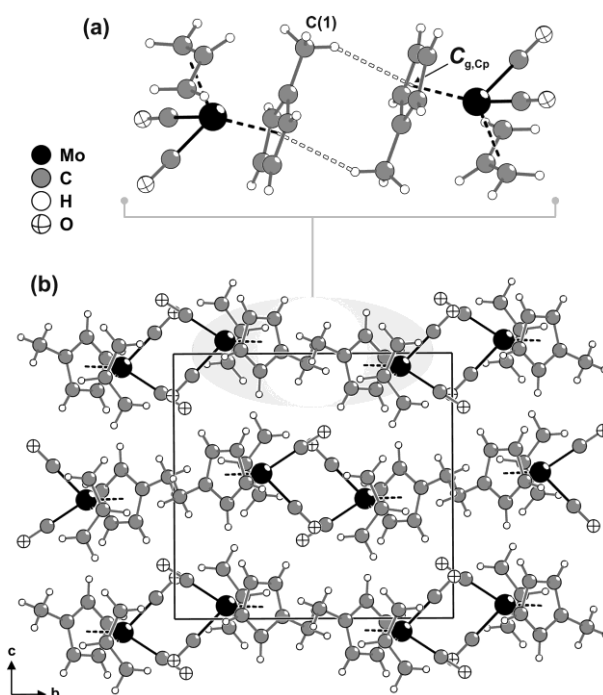


Figura 6.3. **a** - Representação esquemática das interações $\text{C-H}\cdots\pi$ (ligações a tracejado cinza) entre as unidades η^5 -CpMe coordenadas dos complexos $[(\text{CpMe})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ em **2** : $\text{C}(1)\text{-H}(1\text{A})\cdots\text{C}_{\text{g,Cp}}^i$ com $d(\text{C}\cdots\text{C}_{\text{g,Cp}})$ de $3.563(1)$ Å e $\angle(\text{CHC}_{\text{g,Cp}})$ de ca. 149° . **b** - Empacotamento cristalino de **2** visto ao longo da direcção $[100]$ da célula unitária. As ligações Mo-C ao ligandos η^5 -CpMe e η^3 -C₃H₅ foram substituídas por ligações a tracejado preto aos centros de gravidade ($\text{C}_{\text{g,Cp}}$ e $\text{C}_{\text{g,alilo}}$, respectivamente). Transformação geométrica para gerar átomos equivalentes: (i) $-x, 1-y, 2-z$.

Estas interações conduziram à formação do dímero centrossimétrico (simétrico relativamente ao centro) supramolecular que empacota de uma maneira paralela no plano ab da célula unitária (b, Figura 6.3). Na estrutura cristalina de **3** não foram detectadas interações supramoleculares significantes entre os complexos $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ vizinhos, com a organização a ser conduzida essencialmente pela necessidade em preencher efectivamente o espaço.

Os complexos **3** também se auto-organizam em camadas, mas com empacotamento típico de “espinha de peixe”, que alternam no modo ABAB... ao longo da direcção $[001]$ (b, Figura 6.4).

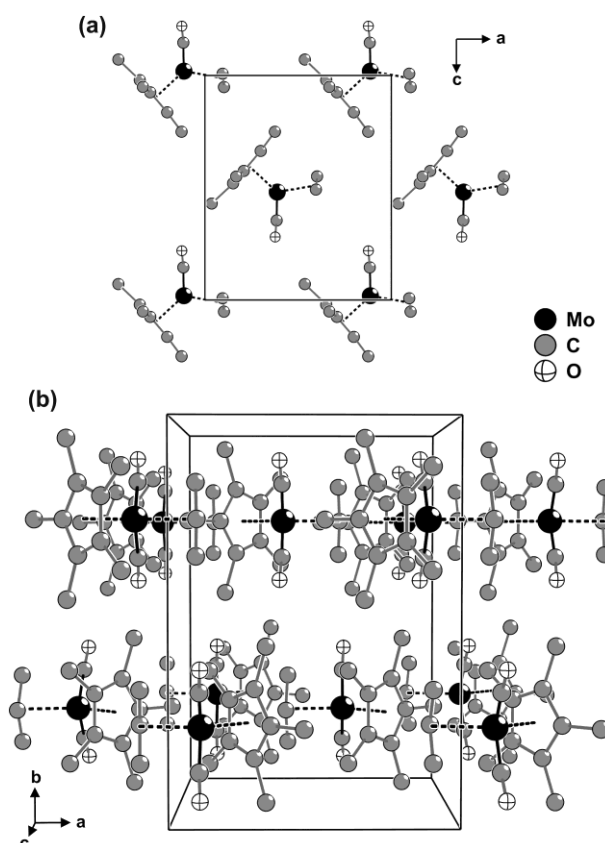


Figura 6.4. **a** - Empacotamento paralelo do tipo “espinha de peixe” dos complexos individuais $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, que conduziu à formação de uma camada localizada no plano ac da célula unitária de **3**. **b** - Empacotamento cristalino do complexo **3** visto ao longo da direcção $[001]$ da célula unitária. Os átomos de hidrogénio foram omitidos por uma questão de clareza e as ligações Mo-C aos ligandos $\eta^5\text{-CpMe}$ e $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ foram substituídas por ligações a tracejado preto aos correspondentes centros de gravidade ($C_{g,\text{Cp}}$ e $C_{g,\text{alilo}}$, respectivamente).

6.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas

Os complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, com ligandos $\text{Cp}'=\text{Cp}$ (**1**), CpMe (**2**) e Cp^* (**3**) foram investigados como precursores dos catalisadores para a epoxidação do *cis*-cicloocteno, usado como substrato modelo das olefinas não funcionalizadas, com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ como oxidante e sem adição de um co-solvente, a 55 °C. Os complexos **1-3** não eram completamente solúveis nas condições reaccionais.

Enquanto na ausência de complexo metálico (mas com *t*BHP) ou de *t*BHP (mas com complexo metálico) a conversão da olefina foi desprezável, na presença dos complexos **1-3** e *t*BHP a conversão atingiu 84-100% às 24 h (Tabela 6.3). Estes resultados indicam que o complexo metálico é necessário para a activação do oxidante e que o oxidante é necessário para a formação de espécies activas responsáveis pela transferência do átomo de oxigénio para a olefina.

Tabela 6.3. Epoxidação de Cy com *t*BHP_{dec} a 55 °C usando complexos carbonilo de molibdénio como precursores dos catalisadores, sem co-solvente (a menos que especificado).

Complexo	TOF ^[a]	Conversão (%) ^[b]		Selectividade (%) ^[b]	
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
1	310	99/100	84/99	100/100	100/100
2	307	94/98	67/89	100/100	100/100
3	32	50/84	53/86	93/96	98/98
[CpMo(CO) ₃ Cl]	499	99/100	85/100	100/100	100/100

[a] *Turnover frequency* calculado para 10 min de reacção ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$).

[b] Conversão de cicloocteno e selectividade para o epóxido às 6 h/24 h para os ensaios 1 e 2.

Para os complexos **1** e **2** o epóxido foi o único produto formado, enquanto que, no caso do complexo **3**, se formou ciclooctano-1,2-diol como subproduto; a formação de espécies activas relativamente ácidas a partir de **3** pode ter favorecido a abertura do anel do epóxido. Para efeitos comparativos, a epoxidação do Cy foi realizada na presença do complexo [CpMo(CO)₃Cl]: em condições reaccionais similares; obteve-se TOF = 499 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$, que é um tanto maior que o observado para **1** (310 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$, Tabela 6.3) e um rendimento de epóxido quantitativo ao fim de 20 min de reacção (Figura 6.5).

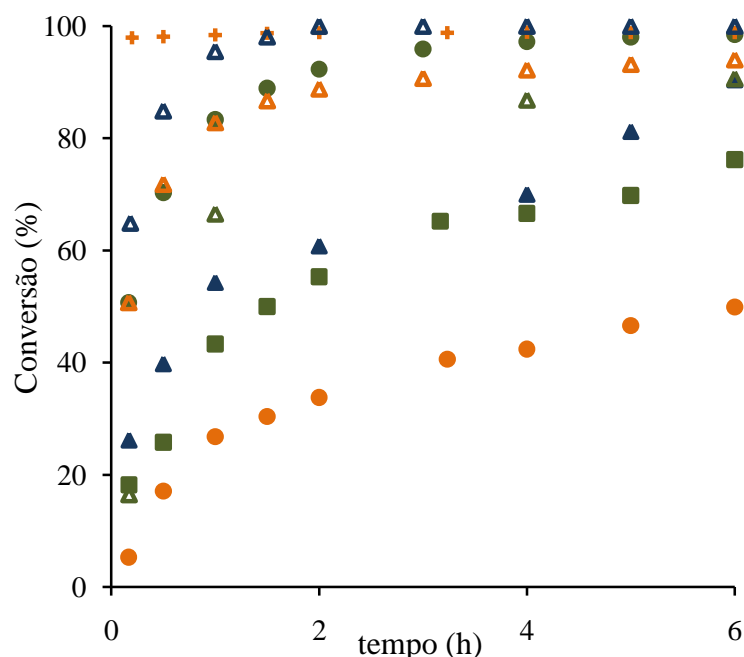


Figura 6.5. Epoxidação do cicloocteno com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$, a 55 °C, sem co-solvente (a menos que especificado): **1** (●), **2** (△), **3** (○), **1-FS** (▽), $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (+), **1/DCE** (▲), **1/[bmpy]BF₄** (■) e **1/[bmim]BF₄** (▴).

Os valores de TOF para **1** e **2** são comparáveis com os registados para $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (Tabela 6.3), complexo explorado no capítulo anterior, e alguns dos complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$ investigados anteriormente como os catalisadores mais activos para a mesma reacção em condições similares^{50, 51}. Os perfis das curvas cinéticas para **1-3** foram similares, na medida em que houve um rápido aumento de conversão durante a primeira hora de reacção (não foram observados períodos de indução), a que se seguiu um pequeno crescimento à medida que a reacção prosseguia (Figura 6.5). Este perfil da curva cinética, observado para complexos tricarbonilo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ ^{19, 21, 52}, sugere que as espécies oxidantes activas são formadas nos primeiros minutos da reacção e, possivelmente, que a velocidade inicial da epoxidação de olefinas não é limitada significativamente pela descarbonilação oxidativa do complexo precursor.

O TOF para **3** é mais baixo (cerca de uma ordem de grandeza) que para **1** e **2** e esta diferença de actividade é mantida ao longo das 24 h de reacção. Estudos publicados para complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}$ ou Cp^*), usados como precursores dos catalisadores para a mesma reacção, revelaram uma influência similar dos ligandos Cp' na

actividade catalítica⁵³. Possivelmente, os efeitos estereoquímicos e/ou electrónicos envolvendo o anel Cp' influenciam o desempenho dos catalisadores sugerindo que as espécies activas possuem o ligando Cp' ²⁵.

Num esforço em obter alguma informação acerca da natureza das espécies activas e tendo em conta que as misturas reaccionais eram heterogéneas para o sistema reaccional $\text{Cy}/t\text{BHP}_{\text{dec}}/\mathbf{1}$, procedeu-se à separação da fase líquida (transparente amarelada) e da fase sólida após 24 h de reacção. O sólido recuperado (rendimento ca. 22% (m/m)) foi lavado três vezes com *n*-hexano e seco ao ar. O espectro de FT-IR ATR deste sólido (designado **1-FS**) é muito similar ao espectro obtido para o resíduo sólido azul formado a partir do complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ usado na mesma reacção catalítica (Capítulo 5, secção 5.3.2.3); é notória a ausência de bandas relativas aos grupos carbonilo e a presença de grupos oxo e/ou peroxo. Quando utilizados na reacção de epoxidação de Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ (condições similares às do primeiro *batch*; os compostos não se dissolveram completamente), os sólidos recuperados a partir das reacções com $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ e **1** apresentaram um desempenho catalítico semelhante entre si, o que correlaciona com as semelhanças dos respectivos espectros FT-IR ATR; ca. 94%/98% e 91%/99% em rendimento de epóxido às 6 h/24 h, respectivamente. Estes valores são significativos perante os resultados catalíticos obtidos para o complexo **1** (99%/100%) e para $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (96%/100%), sugerindo que estas espécies contribuem significativamente para os resultados catalíticos (Figura 6.5). Por conseguinte, os dois tipos de complexos precursores $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ e $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**1**) formam, pelo menos, um produto de decomposição comum. A esta hipótese está subjacente a perda dos ligandos Me e alilo, respectivamente, para além da ocorrência de descarbonilação. Dados os baixos rendimentos de formação dos resíduos sólidos azuis, é de referir que estas espécies podem não ser representativas das que se encontram em solução e que não se conseguiu isolar.

De acordo com a literatura, o complexo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2\{1,4\text{-(2,6-dimetil)fenil-2,3-dimetildiazabutadieno}\}]$ usado na mesma reacção catalítica converteu-se num complexo sem os ligandos $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ e Cl, mas possuindo o *N,N'*-ligando (confirmado através da caracterização do sólido recuperado após a reacção catalítica com espectroscopia RMN e FT-IR)²⁸. Face a estes resultados, é possível que no caso dos complexos **1-3** também ocorra a perda do ligando alilo no meio reaccional.

Tentativas adicionais para o isolamento de espécies metálicas incluíram o *scaling up* (factor de 10) das condições típicas para esta reacção catalítica (6 h, 55 °C), de modo a isolar-se uma quantidade de sólido razoável. Após o arrefecimento até à temperatura ambiente, foi adicionada uma pequena quantidade de dióxido de manganês para destruir o excesso de *t*BHP. Através da evaporação a pressão reduzida do filtrado obteve-se um óleo amarelo difícil de manusear e que, por isso, não foi possível purificar para caracterização.

Para investigar a reciclagem dos sistemas catalíticos derivados dos complexos **1-3** e, para efeitos de comparação, do complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, foram realizados dois ensaios consecutivos (de 24 h cada, a 55 °C) para estes quatro complexos através da recarga do microreactor com Cy e *t*BHP nas mesmas quantidades que as usadas inicialmente. Para os complexos $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**1**) e $[(\text{CpMe})\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**2**) a conversão às 6 h foi menor no segundo ensaio que no primeiro; às 24 h, os resultados catalíticos mantiveram a mesma tendência para **2**, mas para **1** a conversão era aproximadamente a mesma nos dois ensaios consecutivos (Tabela 6.3). O complexo **3** manteve essencialmente a actividade nos dois ensaios consecutivos. É de realçar que os resultados para o complexo **1** (com ligando Cp) são comparáveis, em cada ensaio, aos observados para $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, assim como para $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$, usados como precursores sob condições reaccionais similares²³. Com base nestes resultados e os acima descritos para os sólidos caracterizados por FT-IR ATR, sugere-se que se formam espécies activas de natureza semelhante a partir da reacção dos complexos precursores $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ e $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}]$ com *t*BHP_{dec}. Com base nestes resultados e nos da literatura sobre possíveis produtos da reacção de complexos do tipo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}]$ com *t*BHP, os produtos da reacção de **1** com *t*BHP_{dec} podem incluir complexos do tipo $[(\text{CpMoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$ e/ou $[\{\text{CpMoO}(\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-O})]$ ²⁵, assim como o complexo aniónico $[\text{CpMoO}_3]^-$ ²⁶.

De modo a facilitar a reciclagem do catalisador, foram usados os líquidos iónicos (LIs) $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ e $[\text{bmpy}]\text{BF}_4$, escolhidos tendo em conta os seguintes factores:

(i) são comercializados e relativamente baratos;

(ii) permitem obter uma mistura bifásica líquido-líquido, neste caso, consistindo uma fase orgânica incolor contendo Cy e decano e uma fase de cor amarelo claro contendo o oxidante e espécies metálicas (completamente dissolvidas). Para os sistemas **1**/LI, o epóxido foi obtido como único produto da reacção com cerca de ca. 94% rendimento às 24

h (Tabela 6.4), resultado significativo atendendo aos obtido para sistemas sem complexo metálico (Secção 4.3.3.1).

Os perfis cinéticos eram muito similares (Figura 6.5) e a velocidade inicial (TOF) ligeiramente maior para $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ que para $[\text{bmpy}]\text{BF}_4$ (156 e 108 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente, Tabela 6.4). Os resultados catalíticos para o sistema complexo **1**/ $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ são um tanto comparáveis aos observados para $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]/[\text{bmim}]\text{BF}_4$, o que também foi verificado para os testes sem co-solvente (Tabela 6.4 e Capítulo 5). Estas parecenças são consistentes com a hipótese acima, i.e., que as reactividades destes precursores são similares levando à formação de espécies activas semelhantes.

Quando os sistemas catalisador/IL foram reciclados (ver secção 3.2.4 do Capítulo 3 para detalhes acerca do procedimento de extracção com *n*-hexano adoptado para recuperar a fase catalisador/IL), a reacção da olefina no segundo ensaio foi um tanto mais lenta que a observada no primeiro ensaio e a selectividade para o epóxido decresceu ligeiramente no caso do $[\text{bmpy}]\text{BF}_4$. Para averiguar se foram extraídas espécies activas durante a recuperação da mistura catalisador/ $[\text{bmpy}]\text{BF}_4$, foram combinadas as três fracções de *n*-hexano resultantes da extracção dos produtos e os compostos orgânicos evaporados sob pressão reduzida, originando um resíduo na forma de óleo amarelado. Foram adicionados a este resíduo quantidades de Cy e *t*BHP similares às usadas no primeiro ciclo, sem co-solvente e a mistura foi agitada durante 6 h a 55 °C. A conversão às 6 h foi 59%, o que é muito significante quando comparado com os 99% de conversão observados para o complexo **1** sem solvente (Tabela 6.3). Tal indica que as fracções de *n*-hexano continham espécies metálicas activas, explicando a velocidade de reacção mais baixa para os sistemas catalisador/IL reciclados. Uma reciclagem mais eficiente da mistura catalisador/LI poderia ser possível através da destilação dos produtos no final da reacção catalítica. De referir que a diminuição da velocidade da reacção do primeiro para o segundo ensaio também se pode dever à formação gradual de espécies menos activas.

A adição de DCE como co-solvente melhorou o desempenho catalítico do complexo **1**: TOF = 361 $\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$ e o epóxido foi o único produto formado (Tabela 6.4, Figura 6.5). Era de esperar uma menor velocidade de reacção comparada com a do sistema reaccional sem co-solvente devido a efeitos de diluição, que podem ter sido compensados

pela polaridade favorável do meio reaccional (dissolvendo e/ou estabilizando as espécies metálicas).

Tabela 6.4. Epoxidação de olefinas a 55 °C usando $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**1**) ou $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ ^[e] como pré-catalisadores.

Olefina	Oxidante	Solvente	TOF ^[a]	Conv. ^[b] (%)	Select. ^[b] (%)
<i>cis</i> -cicloocteno	<i>t</i> BHP _{aq.}	-	97	80/99	100/100
	H ₂ O ₂ aq.	-	<1	1 /27	100/100
	<i>t</i> BHP _{dec}	-	310	99/100	100/100
		DCE	361	100/100	100/100
		[bmim]BF ₄	156	90/94	100/100
			(57) ^[c]	(64/87) ^[c]	(100/100) ^[c]
		[bmpy]BF ₄	108	76/93	100/100
			(36) ^[c]	(50/70) ^[c]	(100/95) ^[c]
oct-1-eno	<i>t</i> BHP _{dec}	DCE	6	35/51	100/100
<i>trans</i> -oct-2-eno	<i>t</i> BHP _{dec}	DCE	81	74/89	100/100
ciclododeceno	<i>t</i> BHP _{dec}	DCE	188	86/92	100/100
(<i>R</i>)-(+)-limoneno	<i>t</i> BHP _{dec}	DCE	289	98/100	79/70 ^[d]
<i>cis</i> -cicloocteno ^[e]	<i>t</i> BHP _{dec}	[bmim]BF ₄	121	86/98	(100/100)
			(14) ^[c]	(44/89) ^[c]	(100/100) ^[c]

[a] *Turnover frequency* calculada aos 10 min ($\text{mol mol}_{\text{Mo}}^{-1} \text{h}^{-1}$).

[b] Conversão do cicloocteno e selectividade do epóxido às 6/24 h.

[c] Informação relativa ao segundo ensaio.

[d] Soma das selectividades para 1,2-epoxi-p-ment-8-eno e 1,2-8,9-diepoxi-p-mentano. Às 24 h, a razão molar epóxido/diepóxido era 1.2.

[e] Complexo estudado no Capítulo 5.

A epoxidação de outras olefinas não funcionalizadas, nomeadamente o oct-1-eno, *trans*-oct-2-eno, ciclododeceno e o (*R*)-(+)-limoneno, foi investigada na presença do complexo **1**, usando DCE como solvente, a 55 °C (Tabela 6.4, Figura 6.6). Com a excepção do limoneno, o epóxido correspondente foi sempre o único produto observado.

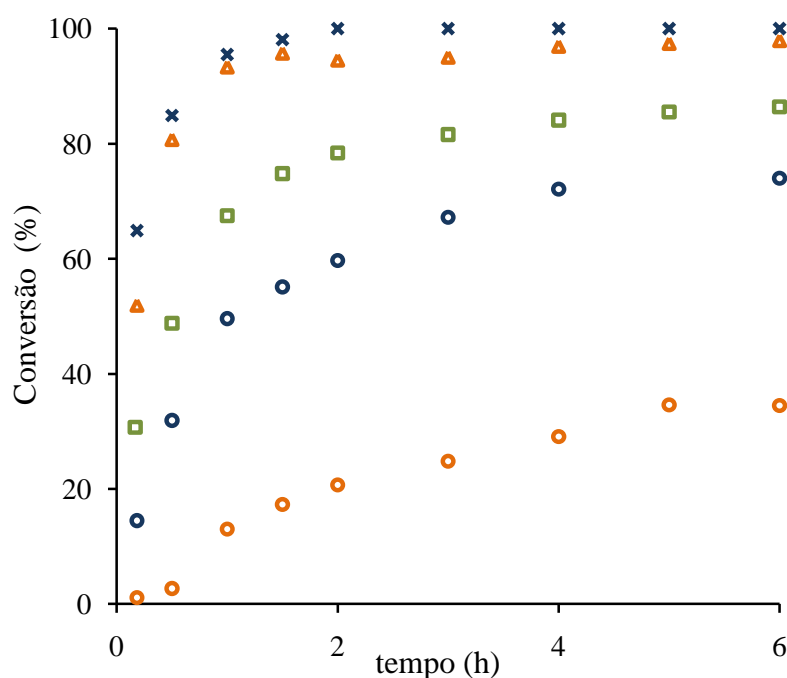


Figura 6.6. Perfis cinéticos para a conversão de olefinas com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ a 55 °C, usando o complexo **1** como precursor do catalisador e DCE como co-solvente: cicloocteno (x), (R)-(+)-limoneno (Δ), ciclododeceno (□), *trans*-oct-2-eno (○) e oct-1-eno (+).

As velocidades de reacção a 55 °C para as olefinas estudadas aumentaram na seguinte ordem: oct-1-eno < *trans*-oct-2-eno < ciclododeceno < (R)-(+)-limoneno < *cis*-cicloocteno (Tabela 6.4, Figura 6.6). Tal demonstra que as olefinas com maior densidade electrónica como o cicloocteno, apresentaram uma maior reactividade que as olefinas terminais e com nuvem electrónica menos densa, como oct-1-eno. Isto é consistente com um mecanismo reaccional envolvendo a natureza electrofílica da transferência do átomo de oxigénio da espécie intermediária activa para a ligação dupla olefínica. Comparando as duas olefinas cíclicas, a baixa reactividade do ciclododeceno pode dever-se a um impedimento estereoquímico mais significativo na formação do estado de transição da epoxidação que conduziu a uma reacção de epoxidação mais lenta. Na reacção do limoneno, o 1,2-epoxi-p-ment-8-eno e 1,2-8,9-diepoxi-p-mentano foram obtidos como principais produtos (70% de rendimento em epóxido às 24 h) e o correspondente diol como subproduto. A epoxidação catalítica foi regioselectiva para a ligação dupla endocíclica relativamente à exocíclica. Resultados semelhantes foram obtidos para as famílias de

complexos que se investigaram nos Capítulos 2, 3 e 5, sugerindo que o mecanismo reaccional é semelhante ao proposto para esses complexos. Quando se realizou a reacção a 35 °C, o rendimento total em epóxidos às 24 h aumentou até 76%, mostrando que a velocidade da reacção catalítica é considerável mesmo em condições reaccionais muito moderadas.

A influência da água na actividade deste complexo foi explorada usando como oxidantes *t*BHP ou H₂O₂ na epoxidação de Cy com o complexo **1** como precursor do catalisador (Tabela 6.4). As misturas reaccionais consistiam em duas fases líquidas imiscíveis, i.e., uma fase orgânica contendo Cy e CyO e uma fase aquosa contendo o oxidante. As espécies de molibdénio, possivelmente, encontravam-se distribuídas entre as duas fases líquidas. Com *t*BHP_{aq} a velocidade inicial de reacção (97 mol mol⁻¹_{Mo} h⁻¹) foi mais baixa que a observada para *t*BHP_{dec} (310 mol mol⁻¹_{Mo} h⁻¹), mas atingiu-se praticamente a mesma conversão após 24 h, com 99% de rendimento em epóxido. A menor velocidade da reacção pode dever-se à existência de limitações de transferência de massa e/ou formação de espécies menos activas. Sob condições similares, o precursor [CpMo(CO)₃Cl] originou um TOF de 108 mol mol⁻¹_{Mo} h⁻¹ e um rendimento em epóxido de 80% às 24 h²⁶.

A reacção de Cy com H₂O₂aq, na presença de **1**, foi muito lenta (27% de conversão às 24 h) e o epóxido foi o único produto formado (apesar do excesso de água). No entanto, estes resultados são melhores que os obtidos com os complexos [CpMo(CO)₃Cl], [Cp*MoO₂Cl] e [Cp*MoO₂]₂(μ-O), testados na epoxidação do Cy com H₂O₂aq (deram conversões desprezáveis)^{25, 26}. As diferenças observadas entre os complexos **1** e [CpMo(CO)₃Cl] com H₂O₂aq contrastam com as semelhanças observadas quando o oxidante era *t*BHP_{dec}. É possível que as reactividades dos complexos nas diferentes soluções de oxidantes sejam diferentes e que também dependam das condições reaccionais.

6.4. Conclusões

Os complexos do tipo [Cp'Mo(CO)₂(η³-C₃H₅)] são precursores de catalisadores de epoxidação de olefinas com hidroperóxidos, em condições reaccionais moderadas. Para o

caso da reacção do *cis*-cicloocteno com *t*BHP, a 55 °C, sem adição de co-solvente, na presença do complexo precursor com $\text{Cp}'=\text{Cp}$:

(i) foi possível atingir quase 100% de rendimento em epóxido às 6 h de reacção, usando a solução de oxidante $t\text{BHP}_{\text{dec}}$;

(ii) os resultados catalíticos foram bastante satisfatórios usando uma solução aquosa de $t\text{BHP}$ em vez de $t\text{BHP}_{\text{dec}}$;

(iii) quando se usou $\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$ a conversão às 24 h foi significativa (27%) e a selectividade para o epóxido foi 100%, sendo estes resultados aparentemente melhores que os publicados para os complexos $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ e $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$ ^{24, 25, 52};

(iv) as tendências de reactividade de diferentes olefinas foram semelhantes às observadas para complexos do tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$ com $\text{L}=\text{ligandos derivados de amidas, } [\text{MoO}_2(\text{oxazolona})]$, em que $\text{L}=\text{ligando oxazolona tetradentado}$ e $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ investigados nos Capítulos 2, 3 e 5, respectivamente, e na literatura, testados na mesma reacção catalítica, sugerindo que o mecanismo reaccional é semelhante;

(v) a reciclagem do catalisador usando um líquido iónico é possível. Contudo, a extracção dos produtos com solventes é uma via que carece de alguma optimização uma vez que o uso do *n*-hexano extrai espécies activas (no caso deste Capítulo). Uma operação alternativa para a separação dos produtos do catalisador/LI pode ser a destilação.

Os resultados obtidos em dois ensaios catalíticos para os complexos $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (**1**) e $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{X}]$ com $\text{X}\in\{\text{Me}, \text{Cl}\}$ são semelhantes. Separou-se um resíduo sólido da reacção catalítica partindo do complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, cujo espectro FT-IR ATR é semelhante ao observado para o resíduo obtido a partir do complexo $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (Capítulo 5), usado na mesma reacção catalítica; ambos os resíduos sólidos apresentaram actividades catalíticas significativas e similares entre si. Estes resultados sugerem a formação de espécies activas semelhantes a partir destes precursores de catalisadores. Baseado na literatura sobre complexos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2\text{L}_2]$, testados como precursores na mesma reacção catalítica²⁸, é possível que as espécies formadas a partir dos complexos **1-3** não possuam o ligando alilo. O desempenho catalítico foi mais pobre para $\text{Cp}'=\text{Cp}^*$ (reacção mais lenta), indicando alguma influência dos substituintes do anel Cp' . Possivelmente, formam-se espécies activas possuindo o ligando Cp' . Atendendo aos resultados experimentais deste capítulo e nos dados da literatura para complexos

[CpMo(CO)₃X], é possível que as espécies formadas sejam complexos do tipo [(CpMoO₂)₂(μ-O)] e/ou complexo aniónico [CpMoO₃]⁻.

Do presente capítulo e do capítulo 5, depreende-se que os ligandos metilo e alilo são lábeis, conferindo instabilidade aos complexos nas condições catalíticas (formam-se espécies que não possuem esses ligandos). Uma abordagem mais atractiva poderá ser a de partir de complexos carbonilo do tipo [Mo(CO)₄L] possuindo ligandos L bidentados com reconhecida estabilidade, de tal forma que se mantenham presentes nos complexos formados pela descarbonilação oxidativa dos complexos precursores. Este tipo de complexos foi investigado no capítulo seguinte.

6.5. Bibliografia

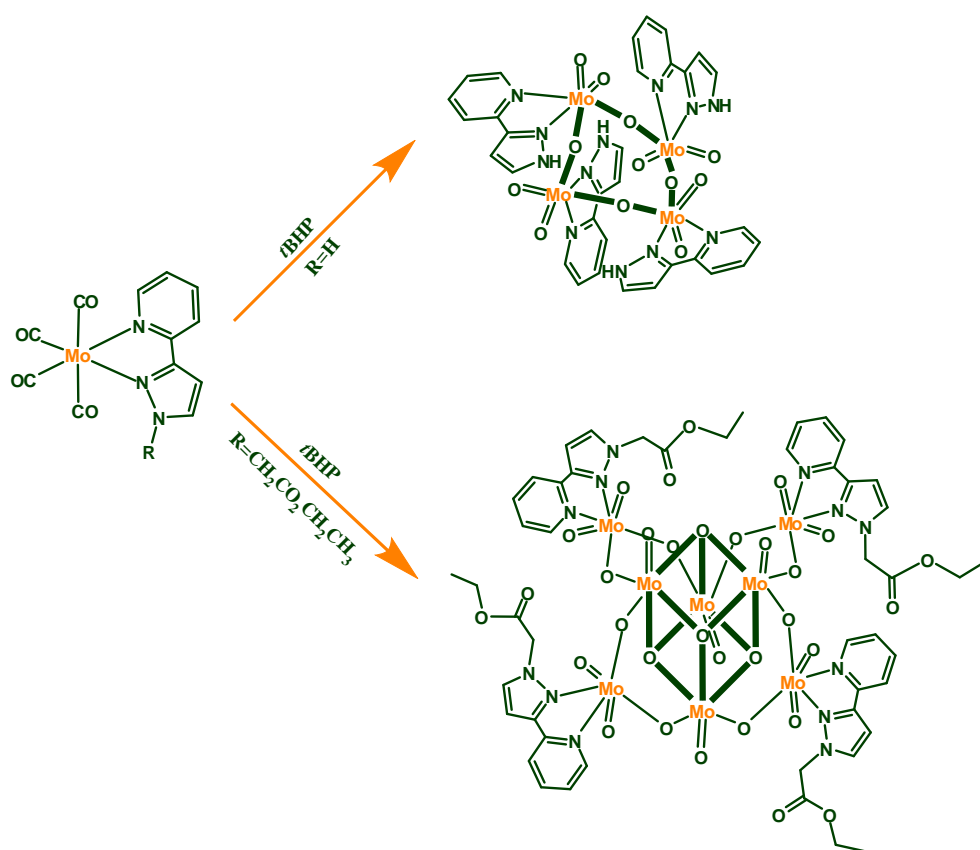
1. King, R. B., Differentiation between unidentate and bidentate ligands which donate 3 electrons to a metal atom. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2242-2243.
2. Davison, A.; Rode, W. C., Stereochemically nonrigid organometallic compounds. 6. Configurational equilibria of π-C₅H₅Mo(CO)₂ Allyl complexes. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 2124-2125.
3. Faller, J. W.; Incorvia, M. J., Steric effects in organometallic conformational equilibria. I. Allylic complexes of molybdenum. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 840-842.
4. Cousins, M.; Green, M. L. H., Allyl, alkyl and olefin complexes of Molybdenum *J. Chem. Soc.* **1963**, 889-894.
5. Norman, D. W.; Ferguson, M. J.; Stryker, J. M., General synthesis of cyclopentadienylchromium(II) η³-allyl dicarbonyl complexes. *Organometallics* **2004**, 23, 2015-2019.
6. Limberg, C.; Downs, A. J.; Greene, T. M.; Wistuba, T., The photochemistry of CpMo(CO)₃(η-C₃H₅) in frozen gas matrices at 10K and the behaviour of CpMo(CO)₂(η³-C₃H₅) isomers in different media. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2613-2618.
7. Bitterwolf, T. E.; Bays, J. T.; Scallorn, B.; Weiss, C. A.; George, M. W.; Virrels, I. G.; Linehan, J. C.; Yonker, C. R., Organic matrix and solution photochemical studies of (allyl)dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdenum compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2619-2624.
8. Ariaferd, A.; Bi, S. W.; Lin, Z. Y., Mechanism of endo-exo interconversion in η³-allyl Cp complexes: A longstanding unresolved issue. *Organometallics* **2005**, 24, 2241-2244.
9. Ascenso, J. R.; Deazevedo, C. G.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Moreno, D. S.; Romão, C. C.; Zuhlke, J., Stepwise synthesis of molybdenocene and mixed-ring indenyl analogs. *Organometallics* **1994**, 13, 429-431.
10. Ascenso, J. R.; Deazevedo, C. G.; Gonçalves, I. S.; Herdtweck, E.; Moreno, D. S.; Pessanha, M.; Romão, C. C., Mixed-ring and indenyl analogs of molybdenocene and tungstenocene - Preparation and characterization. *Organometallics* **1995**, 14, 3901-3919.
11. Gonçalves, I. S.; Romão, C. C., Synthesis of mixed-ring indenyl analogs of tungstenocene. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 155-161.
12. Gonçalves, I. S.; Ribeiro-Claro, P.; Romão, C. C.; Royo, B.; Tavares, Z. M., The effect of trimethylsilyl substituents on the ring-slippage of bis-indenyl-molybdenocene derivatives. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 648, 270-279.
13. Honzické, J.; Mukhopadhyay, A.; Santos-Silva, T.; Romão, M. J.; Romão, C. C., Ring-Functionalized Molybdenocene Complexes. *Organometallics* **2009**, 28, 2871-2879.
14. Honzické, J.; Mukhopadhyay, A.; Bonifacio, C.; Romão, C. C., Molybdenum complexes containing substituted cyclopenta l phenanthrenyl ligand. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 680-686.
15. Li, C. L.; Liu, R. S., Synthesis of heterocyclic and carbocyclic compounds via alkynyl, allyl, and propargyl organometallics of cyclopentadienyl Iron, Molybdenum and Tungsten complexes. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3127-3161.

16. Alcudia, A.; Arrayás, R. G.; Liebeskind, L. S., New oxidative demetalation protocol for molybdenum pi-complexes: Enantiocontrolled synthesis of unsaturated ketones and lactones. *J. Org.Chem.* **2002**, 67, 5773-5778.
17. van Staveren, D. R.; Weyhermüller, T.; Metzler-Nolte, N., The Mo(η -allyl)(CO)₂ moiety as a robust marker group in bioorganometallic chemistry. Unusual crystal structure of the phenylalanine derivative Mo(C₅H₄-CO-Phe-OMe)(η -allyl)(CO)₂. *Organometallics* **2000**, 19, 3730-3735.
18. Comas-Vives, A.; Lledos, A.; Poli, R., A computational study of the olefin epoxidation mechanism catalyzed by cyclopentadienyloxidomolybdenum(VI) complexes. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2147-2158.
19. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kühn, F. E.; Romão, C. C., A simple entry to (η^5 -C₅R₅)chlorodioxomolybdenum(VI) complexes (R = H, CH₃, CH₂Ph) and their use as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2003**, 22, 2112-2118.
20. Freund, C.; Abrantes, M.; Kühn, F. E., Monomeric cyclopentadiene molybdenum oxides and their carbonyl precursors as epoxidation catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3718-3729.
21. Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Abrantes, M., Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455-2475.
22. Al-Ajlouni, A. M.; Veljanovski, D.; Capapé, A.; Zhao, J.; Herdtweck, E.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Kinetic studies on the oxidation of η^5 -cyclopentadienyl methyl tricarbonyl molybdenum(II) and the use of its oxidation products as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2009**, 28, 639-645.
23. Abrantes, M.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. A., Microwave-assisted molybdenum-catalysed epoxidation of olefins. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2010**, 320, 19-26.
24. Trost, M. K.; Bergman, R. G., Cp*MoO₂Cl-Catalyzed epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides. *Organometallics* **1991**, 10, 1172-1178.
25. Martins, A. M.; Romão, C. C.; Abrantes, M.; Azevedo, M. C.; Cui, J. L.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Lemos, M. A.; Lourenço, T.; Poli, R., Mononuclear and binuclear cyclopentadienyl oxo molybdenum and tungsten complexes: Syntheses and applications in olefin epoxidation catalysis. *Organometallics* **2005**, 24, 2582-2589.
26. Balula, S. S.; Coelho, A. C.; Braga, S. S.; Hazell, A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Seixas, J. D.; Romão, C. C.; Gonçalves, I. S., Influence of cyclodextrins on catalytic olefin epoxidation with metal-carbonyl compounds. Crystal structure of the TRIMEB complex with CpFe(CO)₂Cl. *Organometallics* **2007**, 26, 6857-6863.
27. Costa, P. J.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Olefin epoxidation catalyzed by η^5 -cyclopentadienyl molybdenum compounds: A computational study. *Organometallics* **2010**, 29, 303-311.
28. Alonso, J. C.; Neves, P.; da Silva, M. J.; Quintal, S.; Vaz, P. D.; Silva, C.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; Calhorda, M. J.; Félix, V.; Drew, M. G. B., Molybdenum η^3 -allyl dicarbonyl complexes as a new class of precursors for highly reactive epoxidation catalysts with *tert*-butyl hydroperoxide. *Organometallics* **2007**, 26, 5548-5556.
29. Faller, J. W.; Chen, C. C.; Mattina, M. J.; Jakubowski, A., Organometallic conformational equilibria. 16. Steric effects on π -allyl and π -indenyl orientation in molybdenum and tungsten complexes. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 52, 361-386.
30. Kottke, T.; Stalke, D., Crystal handling at low-temperatures. *J. Appl. Crystal.* **1993**, 26, 615-619.
31. APEX-2, Data Collection Software, version 2.1-RC13, Bruker AXS, Delft, The Netherlands. **2006**.
32. Cryopad, Remote monitoring and control, (Version 1.451). Oxford Cryosystems, Oxford, UK. **2006**.
33. SAINT+, Data integration engine (version 7.23a). Bruker AXS, Delft, The Netherlands. **2006**.
34. Sheldrick, G. M., SADABS, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, version 2.01, Bruker AXS, Madison, WI, USA. **1998**.
35. Sheldrick, G. M., SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany. **1997**.
36. Sheldrick, G. M., SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany. **1997**.
37. Braga, S. S.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. D.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Romão, C. C.; Teixeira-Dias, J. J. C., Encapsulation of half-sandwich complexes of molybdenum with β -cyclodextrin. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, 2964-2968.
38. Wan, S.; Begley, M. J.; Mountford, P., New Fe-Mo and Fe-W fulvalene-bridged heterobimetallic complexes containing the ferrocenyl unit - Crystal-structure of (η -C₅H₅)Fe(η -C₅H₄Ind) Mo(CO)₂(η -C₃H₅) (Ind=1-indenyl). *J. Organomet. Chem.* **1995**, 489, C28-C31.

39. Beddows, C. J.; Box, M. R.; Butters, C.; Carr, N.; Green, M.; Kursawe, M.; Mahon, M. F., The synthesis, structure and reactivity of aldehyde substituted η^3 -allylic complexes of molybdenum. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 550, 267-282.
40. Green, M.; McGrath, T. D.; Thomas, R. L.; Walker, A. P., Synthesis, characterisation and reactivity of the first heptamethylindenyl-molybdenum complexes: Crystal structures of $\text{Mo}(\text{CO})(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})_2(\eta^5\text{-C}_9\text{Me}_7)\text{BF}_4$ and $\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{Me}_7)$. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 61-70.
41. Chao, L. C. F.; Gupta, H. K.; Hughes, D. W.; Britten, J. F.; Rigby, S. S.; Bain, A. D.; McGlinchey, M. J., Chromium and molybdenum carbonyl-complexes of $\text{C}_7\text{Ph}_7\text{H}$ and $\text{C}_7\text{PH}_5\text{Me}_2\text{H}$ and of $\text{C}_7\text{Ph}_7\text{H}(\text{CO})$, The Diels-Alder adduct of tetracyclone and triphenylcyclopropene -Variable-temperature NMR and X-ray crystallographic study. *Organometallics* **1995**, 14, 1139-1151.
42. Liao, M. F.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Liu, R. S., Utilization of the $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-2-CH}_2\text{COC}_3\text{H}_4)$ (-) enolate for stereoselective synthesis of (1*R**,3*S**)-4-pentene-1,3-diols. *Organometallics* **1994**, 13, 4973-4977.
43. Faller, J. W.; Ma, Y. N., Novel C-C bond formation reactions mediated by (oxaallyl)molybdenum complexes. *Organometallics* **1993**, 12, 1927-1930.
44. Vong, W. J.; Peng, S. M.; Lin, S. H.; Lin, W. J.; Liu, R. S., Regiocontrolled and stereocontrolled functionalization of acyclic molybdenum η^3 -allyl complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 573-582.
45. Murrall, N. W.; Welch, A. J., The structure of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl) (η^3 -2-methylallyl)molybdenum(II), $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1984**, 40, 401-403.
46. Faller, J. W.; Chodosh, D. F.; Katahira, D., Distortions in trihapto-allyls induced by electronic asymmetry - comparison of the structures of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{I})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 227-231.
47. Vanarsdale, W. E.; Kochi, J. K., Acetyl substitution of the cyclopentadienyl ligand in molybdenum complexes - Nucleophilic additions to coordinated allyl groups. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, 215-232.
48. Allen, F. H., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **2002**, 58, 380-388.
49. Allen, F. H.; Motherwell, W. D. S., Applications of the Cambridge Structural Database in organic chemistry and crystal chemistry. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* **2002**, 58, 407-422.
50. Valente, A. A.; Petrovski, Z.; Branco, L. C.; Afonso, C. A. M.; Pillinger, M.; Lopes, A. D.; Romão, C. C.; Nunes, C. D.; Gonçalves, I. S., Epoxidation of cyclooctene catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes in ionic liquids. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2004**, 218, 5-11.
51. Kühn, F. E.; Zhao, J.; Abrantes, M.; Sun, W.; Afonso, C. A. M.; Branco, L. C.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Romão, C. C., Catalytic olefin epoxidation with cyclopentadienyl-molybdenum complexes in room temperature ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 47-52.
52. Valente, A. A.; Seixas, J. D.; Gonçalves, I. S.; Abrantes, M.; Pillinger, M.; Romão, C. C., $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ as a precatalyst for the epoxidation of olefins. *Catal. Lett.* **2005**, 101, 127-130.
53. Zhao, J.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E., Molybdenum and tungsten complexes of composition $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MR}'(\text{CO})_3$ and their use as olefin epoxidation catalyst precursors. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 265-271.

Capítulo 7

Catalisadores heterogêneos de oxidação, formados *in situ* a partir de complexos tetracarbonilo de molibdênio e *t*BHP



CAPÍTULO 7

Catalisadores heterogêneos de oxidação, formados *in situ* a partir de complexos tetracarbonilo de molibdénio e *t*BHP

7.1. Introdução.....	249
7.2. Parte experimental.....	250
7.2.1. Materiais e métodos.....	250
7.2.2. Síntese e caracterização dos complexos de molibdénio	251
7.2.3. Reacções catalíticas: epoxidação de olefinas e sulfoxidação do sulfureto fenil- metílico	253
7.3. Resultados e discussão	254
7.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de molibdénio	254
7.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas.....	259
7.3.3. Sulfoxidação catalítica.....	269
7.4. Conclusões.....	270
7.5. Bibliografia	272

7.1. Introdução

Complexos carbonilo de metais de transição têm sido largamente explorados em diferentes áreas de aplicação, como a luminescência¹⁻³, óptica não linear⁴, medicina (como moléculas libertadores de CO)⁵⁻⁷ e catálise⁸⁻¹⁶. Os complexos carbonilo de molibdénio têm sido aplicados como precursores de catalisadores de Mo(VI) para a epoxidação de olefinas^{8, 9, 11, 12, 17, 18}, *cis*-di-hidroxilação de olefinas¹⁴ e oxidação de aminas¹⁵, álcoois¹⁹ e sulfuretos¹³.

Para além dos complexos tricarbonilo do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$; $\text{X} =$ haleto, alquilo (caso do Capítulo 5), acetileto) e dos complexos $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-alilo})]$ investigados no Capítulo 6, têm sido explorados complexos do tipo $[(\text{Cp}'\text{-NHC})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}]$ (com uma ponte ansa entre o Cp' e o carbeno *N*-heterocíclico (NHC))²⁰, $[\text{Cp}\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NHC})\text{X}]$ ¹⁶, $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{bis-NHC}^{\text{bz}})]$, em que $\text{bis-NHC}^{\text{bz}} = 1,1'$ -dibenzil-3,3'-metilenodiimidazolina-2,2'-diilideno¹⁷, $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{N-N})]$ ¹¹ e *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{N-N})]$ ¹² ($\text{X} =$ haleto, $\text{N-N} =$ ligandos diimina bidentados). A maioria destes complexos pode ser sintetizada facilmente a partir de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. Exemplo disso são os complexos tetracarbonilo, obtidos com elevados rendimentos em tempos reacionais muito curtos, através de um processo de síntese assistida por microondas partindo de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e do ligando orgânico.

Quando usados directamente como precursores de catalisadores de oxidação, os complexos carbonilo de molibdénio sofrem descarbonilação oxidativa através da reacção com o oxidante, normalmente *t*BHP ou H_2O_2 . Como foi referido na secção 1.5.2, podem ser formados diferentes tipos de complexos a partir dos complexos carbonilo de molibdénio:

- $[\text{Cp}'\text{MoO}_2\text{X}]$, $[\text{Cp}'\text{MoO}(\text{O}_2)\text{X}]$ e $[(\text{Cp}'\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$ a partir de $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$;
- $[\text{Cp}\text{MoO}_2(\text{NHC})]\text{BF}_4$ resultante do $[\text{Cp}\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NHC})\text{X}]$;
- $[\text{MoO}_2(\text{N-N})(\mu\text{-O})]_2$ a partir de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})\text{X}(\text{CO})_2(\text{N-N})]$.

A mudança da natureza do ligando bidentado nos precursores tetracarbonilo pode influenciar não só as espécies formadas pela descarbonilação oxidativa, mas também o seu desempenho catalítico.

Atendendo a que catalisadores do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})]$ e $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L})]$ com ligandos pirazolilpiridinas são muito activos ²¹⁻²⁵ e na tentativa de melhorar os desempenhos catalíticos de catalisadores formados a partir dos complexos tetracarbonilo investigados anteriormente e explorar a natureza das espécies formadas pela descarbonilação oxidativa, procedeu-se à síntese dos complexos precursores $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$, com $\text{L} = 2$ -[3(5)-pirazolil]piridina (**1**) ou [3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo (**2**). O complexo **1** foi preparado pela primeira vez. A síntese e caracterização do complexo **2** foram já referidas na literatura ²⁶, mas as suas propriedades catalíticas ainda continuam por explorar. Estes complexos foram testados como precursores de espécies activas para a epoxidação do *cis*-cicloocteno e do (*R*)-(+)-limoneno e para a oxidação do sulfureto fenil-metílico. A oxidação dos complexos formou o complexo tetramérico $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\text{L}_4]$ (**3**) a partir de **1** e um complexo octamérico $[\text{Mo}_8\text{O}_{24}\text{L}_4]$ (**4**) a partir de **2**; ambos os compostos puderam ser usados como catalisadores heterogêneos recicláveis.

7.2. Parte experimental

7.2.1. Materiais e métodos

As análises elementares para CHN foram realizadas na Universidade de Aveiro (por Manuela Marques). A quantidade de Mo nos complexos foi determinada por ICP-OES realizado no Laboratório Central de Análises, Universidade de Aveiro (Lina Carvalho).

Os espectros de infravermelho foram obtidos com pastilhas de KBr usando um espectrofotómetro FT-IR Mattson-7000. Os espectros de reflectância total atenuada (FT-IR ATR) foram adquiridos no mesmo instrumento equipado com um acessório Golden Gate Mk II ATR da marca Specac que possui uma janela de diamante e lentes de focagem KRS-5. Os espectros de ^1H RMN foram adquiridos usando um instrumento Bruker CXP à temperatura ambiente: os desvios químicos encontram-se expressos em partes por milhão (ppm) com referência a TMS (ver na Figura 7.1 a numeração dos átomos).

As análises de termogravimetria, foram realizadas usando uma termobalança Shimadzu TGA-50 (por Celeste Azevedo). As análises realizadas consistiram no aquecimento das amostras a 5 °C/min até à temperatura de 800 °C, ao ar.

Os dados de DRX de pós foram recolhidos num difractómetro X'Pert MPD da Philips (radiação X Cu K α , λ = 1.54060 Å), com óptica do tipo Bragg–Brentano (40 kV, 50 mA), equipado com um detector X'Celerator e um suporte de amostras plano. As amostras foram analisadas com passos 2θ de 0.04° com um tempo de contagem de 6 s por passo. Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Análises (por Rosário Soares).

As imagens de SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento) foram adquiridas usando um microscópio electrónico de varrimento Hitachi SU-70 operando a 4 kV (por Marta Ferro). As amostras foram preparadas por deposição em suportes de amostras de alumínio, a que se seguiu um revestimento de carbono num evaporador de carbono Emitech K 950.

As sínteses e reacções catalíticas assistidas por microondas foram conduzidas num forno microondas Discover S-Class (CEM Corporation, USA), a 2.45 GHz, sob agitação e arrefecimento simultâneo com ar comprimido (20 psi), para prevenir o sobreaquecimento. Este equipamento possui um sensor de infravermelho vertical para as medidas de temperatura.

Os solventes tolueno anidro, CH₂Cl₂, *n*-hexano, pentano, o complexo [Mo(CO)₆] e a solução de *t*BHP_{dec} foram usados tal como recebidos. Os ligandos 2-[3(5)-pirazolil]piridina²⁷ e [3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo^{24, 28} foram preparados usando procedimentos da literatura.

7.2.2. Síntese e caracterização dos complexos de molibdénio

***cis*-[Mo(CO)₄{2-[3(5)-pirazolil]piridina}] (1)** A um balão de vidro com a capacidade de 35 mL adicionaram-se tolueno (20 mL), [Mo(CO)₆] (0.50 g, 1.90 mmol) e 2-[3(5)-pirazolil]piridina (0.28 g, 1.90 mmol) e a mistura foi aquecida num forno de microondas a 110 °C, durante 30 min. A temperatura da reacção foi mantida usando o modo de controlo dinâmico no qual a potência (máximo de 150 W) era automaticamente ajustada de modo a manter a temperatura constante. Após o arrefecimento até à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para um Schlenk e o sólido resultante foi lavado com *n*-hexano (30 mL) e pentano (10 mL) e, por fim, seco sob vácuo. Rendimento: 0.64 g, 95%. C₁₂H₇MoN₃O₄ (353.14). AE: teórico - C 40.81, H 2.00, N 11.90; experimental - C 40.87, H

2.30, N 11.98. ^1H RMN (300 MHz, t.a., CDCl_3): δ = 11.06 (br, 1H, NH), 8.96 (d 1H, H-11), 7.80 (dt, 1H, H-9), 7.71 (d, 1H, H-8), 7.69 (d, 1H, H-5), 7.23 (m, 1H, H-10), 6.83 (d, 1H, H-4) ppm. FT-IR (KBr): ν = 3360 (s, ν_{NH}), 2009 (s, ν_{CO}), 1873 (vs, ν_{CO}), 1831 (m, ν_{CO}), 1798 (vs, ν_{CO}), 1608 (m), 1513 (m), 759 (s), 364 (m) cm^{-1} .

***cis*-[Mo(CO)₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}] (2)** Num vaso de Teflon adicionaram-se tolueno (35 mL), [Mo(CO)₆] (0.500 g, 1.88 mmol) e [3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo (0.434 g, 1.88 mmol) e a mistura foi aquecida num forno de microondas a 110 °C, durante 30 min. A temperatura da reacção foi mantida usando o modo de controlo dinâmico no qual a potência (máximo de 150 W) era automaticamente ajustada de modo a manter a temperatura constante. Após o arrefecimento até à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para um Schlenk e o sólido resultante foi lavado com *n*-hexano (30 mL) e pentano (10 mL) e, por fim, seco sob vácuo.

Rendimento: 0.52 g, 86% , C₁₆H₁₃N₃MoO₆ (439.2). AE: teórico - C 43.54, H 2.97, N 9.53; experimental - C 43.86, H 2.96, N 9.46. ^1H RMN (300 MHz, t.a., CDCl_3): δ = 9.02 (m, 1H, H-11), 7.84 (td 1H, H-9), 7.74 (d, 1H, H-8), 7.70 (d, 1H, H-5), 7.27 (m, 1H, H-10), 6.88 (d, 1H, H-4), 5.24 (s, 2H, NCH₂), 4.33 (q, 2H, CH₂CH₃), 1.34 (t, 3H, CH₂CH₃) ppm. FT-IR (KBr): ν = 3150 (m), 2996 (w), 2016 (s, ν_{CO}), 1903 (vs, ν_{CO}), 1861 (vs, ν_{CO}), 1813 (vs, ν_{CO}), 1750 (m), 1609 (m), 1506 (m), 1438 (m), 1427 (m), 1373 (m), 1250 (s), 1218 (s), 1138 (m), 1097 (m), 1073 (w), 1019 (m), 766 (s), 747 (m), 650 (m), 576 (m), 553 (m), 357 (m).

[Mo₄O₁₂{2-[3(5)-pirazolil]piridina}]₄ (3)

Adicionaram-se 8.5 mmol de *t*BHP_{dec} (8.5 mmol) gota-a-gota a uma suspensão de *cis*-[Mo(CO)₄{2-[3(5)-pirazolil]piridina}] (0.30 g, 0.85 mmol) em CH₂Cl₂ (20 mL), sob agitação; a mistura foi agitada à t.a. durante 4 h. A suspensão inicialmente castanha escura tornou-se violeta durante os primeiros 15 min de reacção. Após 4 h, isolou-se um sólido violeta claro por filtração, que foi lavado várias vezes com éter dietílico e seco sob vácuo.

Rendimento: 0.20 g, 81 %; C₃₂H₂₈Mo₄N₁₂O₁₂ (1156.40). AE: teórico - C 33.24, H 2.44, N 14.53; Mo 33.18; experimental - C 33.42, H 2.66, N 14.10; Mo 33.40. ^1H RMN (300 MHz, t.a., DMSO-*d*₆): δ = 13.06 (br, 1H, NH), 8.58 (d, 1H, H-11), 8.0-7.7 (um conjunto de picos largos sobrepostos e multipletos, 3 H, H-5,8,9), 7.31 (t, 1H, H-10), 6.84 (d, 1H, H-4) ppm.

FT-IR (KBr): 3420 (br), 3136 (w), 3112 (w), 1609 (s), 1568 (m), 1538 (w), 1521 (m), 1472 (w), 1448 (s), 1435 (s), 1371 (s), 935 (w), 921 (w), 849 (vs), 817 (vs), 778 (vs), 710 (w), 694 (w), 644 (w), 401 (s), 377 (m).

[Mo₈O₂₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}₄] (4)

Adicionaram-se 6.8 mmol da solução de *t*BHP_{dec} (1.2 mL, gota a gota) a uma suspensão de **2** (0.30 g, 0.68 mmol) em CH₂Cl₂ sob agitação (20 mL) e a mistura continuou sob agitação à t.a. durante 4 h. A suspensão inicialmente castanha escura tornou-se verde azeitona durante os primeiros 15 min de reacção. Após 4 h, isolou-se um sólido castanho claro por filtração, que foi lavado várias vezes com éter dietílico e seco sob vácuo.

Rendimento: 0.15 g, 85%. C₄₈H₅₂Mo₈N₁₂O₃₂ (2076.51). AE: teórico - C 27.76, H 2.52, N 8.09; Mo 36.96. Experimental - C 27.70, H 2.96, N 8.52; Mo 36.20. ¹H RMN (300 MHz, t.a., DMSO-d₆): δ = 8.58 (m, 1H, H-11), 7.91-7.79 (um conjunto de multipletos sobrepostos, 3H, H-5,8,9), 7.31 (m, 1H, H-10), 6.86 (d, 1H, H-4), 5.16 (s, 2H, NCH₂), 4.17 (q, 2H, CH₂CH₃), 1.22 (t, 3H, CH₂CH₃) ppm. FT-IR (KBr): 3480 (br), 3249 (sh), 3122 (m), 2984 (w), 2960 (sh), 2909 (sh), 2872 (sh), 1744 (vs), 1612 (vs), 1570 (w), 1546 (w), 1508 (s), 1464 (m), 1440 (s), 1374 (s), 1339 (w), 1292 (w), 1249 (m), 1221 (m), 1161 (m), 1098 (s), 1079 (w), 1023 (s), 943 (m), 908 (s), 844 (w), 776 (s), 701 (w), 671(w), 523 (w), 402 (w), 373 (w) cm⁻¹.

7.2.3. Reacções catalíticas: epoxidação de olefinas e sulfoxidação do sulfureto fenil-metílico

As reacções de epoxidação em fase líquida do *cis*-cicloocteno (Cy) foram conduzidas num microreactor descontínuo de borossilicato (com capacidade de 5 mL), equipado com um agitador magnético, em atmosfera de ar, imerso num banho externo de óleo termostatzado, a 55 °C. Foram usadas as seguintes soluções de oxidante: *t*BHP_{dec}, *t*BHP_{aq} e H₂O₂aq. As razões molares iniciais Mo:olefina:oxidante foram sempre 1:100:152, tendo decorrido as reacções na ausência de co-solvente ou usando 2 mL de solvente orgânico (DCE, tolueno ou *n*-decano) ou 100 µL de líquido iónico ([bmim]BF₄, [bmpy]BF₄ ou

[bmim]PF₆). O tempo zero foi considerado como o instante em que o reactor foi imerso no banho. Para os casos das reacções sem co-solvente, após 24 h da reacção catalítica isolou-se a fase sólida, para posterior caracterização e reutilização. O sólido foi separado da mistura reaccional por centrifugação, cuidadosamente lavado com *n*-hexano e seco à t.a. durante a noite: este procedimento foi aplicado sempre que se refere um sólido recuperado ao longo da discussão. Nos casos em que um LI foi usado como co-solvente, os sistemas catalisador/LI foram recuperados de acordo com o procedimento descrito na secção 3.2.4 do Capítulo 4 (antes da remoção do solvente de extracção, efectuou-se a centrifugação para reter o catalisador sólido formado juntamente com o LI).

As reacções de sulfoxidação foram realizadas na presença do complexo **2** (0.005 mmol de Mo), usando quantidades equimolares (0.2 mmol) de sulfureto fenil-metílico, clorboenzeno (como padrão interno) e oxidante (*t*BHP_{aq} or H₂O₂aq) e 1 mL da mistura de solventes MeOH: CH₂Cl₂ (razão volumétrica = 1:1), a 35 °C.

As reacções catalíticas foram monitorizadas usando um GC Varian 3900 equipado com uma coluna capilar (SPB-5, 20 m × 0.25 mm) e um detector FID. O undecano foi usado como padrão interno adicionado após a reacção e os produtos da reacção identificados por GC-MS (Trace GC 2000 Series (Thermo Quest CE Instruments) - DSQ II (Thermo Scientific)), usando He como gás de arrasto.

7.3. Resultados e discussão

7.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de molibdénio

Os complexos tetracarbonilo *cis*-[Mo(CO)₄{2-[3(5)-pirazolil]piridina}] (**1**) e *cis*-[Mo(CO)₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}] (**2**) foram botidos directamente a partir de uma mistura do [Mo(CO)₆] e do respectivo ligando orgânico (L), em tolueno, aquecida a 110 °C, num forno de microondas, durante 30 minutos (Figura 7.1).

Os espectros FT-IR de **1** e **2** apresentam as bandas atribuídas aos quatro modos de ν(C≡O) na gama 1795-2015 cm⁻¹, o que é típico de complexos *cis*-[Mo(CO)₄L] ²⁹. Para **2**,

observou-se uma banda adicional a 1750 cm^{-1} respeitante ao grupo carbonilo do ligando $L = [3\text{-(2-piridil)-1-pirazolil}]$ acetato de etilo.

Os complexos **1** e **2** foram também caracterizados por análise elementar e espectroscopia ^1H RMN que concordaram com as estruturas esperadas (ver detalhes na secção 7.2.2).

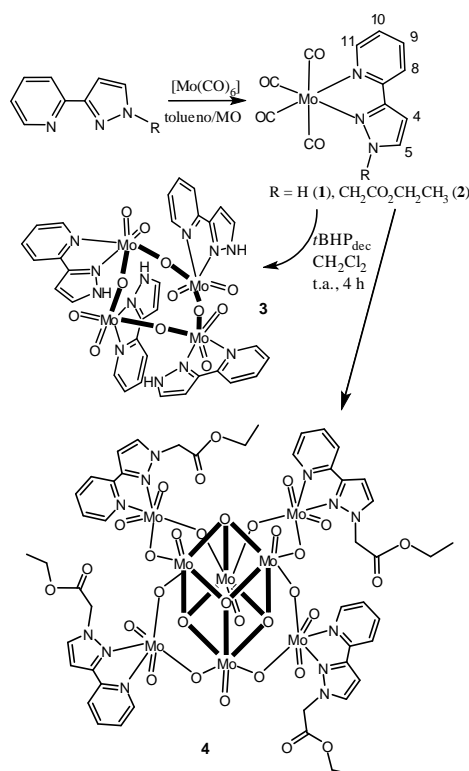


Figura 7.1. Síntese dos compostos **1-4** (a numeração do ligando pirazolilpiridina foi a usada no RMN).

A descarbonilação oxidativa de **1** e **2** com *t*BHP_{dec} em CH_2Cl_2 originou os sólidos **3** e **4**, respectivamente (Figura 7.1). Para o sólido **3** obtido a partir de **1**, a caracterização por análise elementar, espectroscopia FT-IR (secção 7.2.2) e difracção de raios-X de pós revelou que se trata do conhecido complexo tetranuclear $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\{2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina}\}_4]$ (Figura 7.2), que foi referido pela primeira vez por Zhang e os seus colaboradores em 2009³⁰. O espectro FT-IR não contém os quatro modos de $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ exibidos por **1** e, adicionalmente às bandas devidas ao ligando pirazolilpiridina ($1608\text{-}1024\text{ cm}^{-1}$), surgem novas bandas na gama $750\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a vibrações Mo-O. O DRX

de pós de **3** concorda com o padrão simulado usando os valores dos parâmetros da célula unitária e as coordenadas atômicas referidas na ref. [31] para o complexo $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}\{2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina}\}_4]$ (Figura 7.2). Por conseguinte, o composto **3** é monofásico e isoestrutural com o composto referido por Zhang e os seus colaboradores.

Na ref. ³⁰, o complexo tetranuclear foi obtido com um rendimento não especificado, por tratamento hidrotérmico de uma mistura de MoO_3 e o ligando $\text{L}=2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina}$ em água, a 160 °C, durante 3 dias. O método de síntese baseado no aquecimento por microondas permitiu obter o complexo microcristalino **3** com 81% de rendimento por descarbonilação oxidativa de **1**, o que parece ser um método de síntese alternativo eficaz.

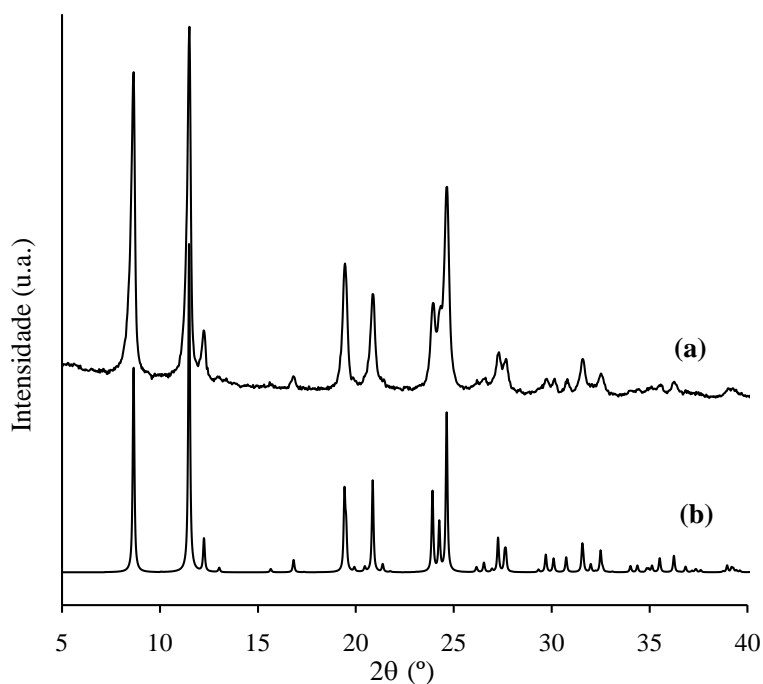


Figura 7.2. Difractograma de raios-X de pós para **3** (a), comparado com o simulado (b) com base na ref. ³⁰.

Curiosamente, quando o complexo $[\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2\{2\text{-}[3(5)\text{-pirazolil}]\text{piridina}\}]$ foi usado na reacção do *cis*-cicloocteno a 55 °C com *t*BHP_{dec}, a perda dos ligandos -OSiPh_3 durante os ensaios catalíticos resultou na formação de um complexo tetranuclear idêntico ao complexo **3** ³¹. Por outro lado, os complexos precursores $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})]$ e

[MoO₂Cl₂(bipy)] reagem com *t*BHP_{dec} para dar o material híbrido orgânico-inorgânico unidimensional [MoO₃(bipy)]_n^{12, 32}. Enquanto os complexos precursores do tipo [MoO₂X₂L] perdem os ligandos X (possivelmente formando-se HX), os precursores [Mo(CO)₄(bipy)] sofrem oxidação e perdem os ligandos CO (possivelmente formando-se CO gasoso).

O sólido **4** obtido da descarbonilação oxidativa de **2** foi caracterizado por espectroscopia FT-IR e ¹H RMN, que confirmou a presença do ligando L=[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo. Combinando esta informação com a análise elementar para C, H, N e Mo obtém-se a fórmula empírica C₁₂H₁₃Mo₂N₃O₈. Na região das vibrações de alongação das ligações Mo-O (650-950 cm⁻¹), o composto **4** exibe bandas a 671, 701, 776, 844, 908 e 943 cm⁻¹. As bandas acima de 900 cm⁻¹ podem ser atribuídas a vibrações ν(Mo=O), enquanto que as restantes podem ser atribuídas a vibrações das ligações Mo-O (em ponte). Esta zona do espectro coincide com a observada para o complexo polinuclear [Mo₈O₂₄(di-^tBu-bipy)₄]¹². Por conseguinte, pode concluir-se que o composto **4** tem uma estrutura química análoga com a fórmula molecular [Mo₈O₂₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}₄] (C₄₈H₅₂Mo₈N₁₂O₃₂). A estrutura de [Mo₈O₂₄(di-^tBu-bipy)₄] foi determinada por cristalografia de raios-X e consiste em complexos octaméricos a formarem uma estrutura que faz lembrar um moinho de vento com uma estrutura central do tipo cubano, Mo₄(μ-O)₄¹². Os resultados de DRX de pós de **4** na sua forma de pós (difractograma não apresentado) revelaram que este é amorfo.

As imagens SEM de **3** e **4** revelaram diferenças morfológicas e de tamanho de partícula; o composto **4** consiste em aglomerados de partículas consideravelmente mais pequenas (pseudo-esféricas com ca. 0.3 μm de largura) que as observadas para **3** (partículas com ca. 1.5 μm de largura e 5 μm de comprimento), Figuras 7.3 e 7.4.

As estabilidades térmicas de **3** e **4** foram estudadas por termogravimetria (TGA). Os dois compostos parecem ser estáveis pelo menos até ca. 200 °C, com perdas de massa menores que 5% (m/m) (Figura 7.5).

A curva de TGA do composto **3** revelou três passos de decomposição e com uma perda total de massa de 80% até ca. 800 °C. Os três passos incluem perdas de massa de 21% (21-287 °C), 30% (290-550 °C) e 29% (550-793 °C). A primeira perda de massa pode estar relacionada com a perda de moléculas de água, mas também pode dever-se à

decomposição do ligando, tal como observado pela TGA do ligando puro efectuada sob as mesmas condições ³³.

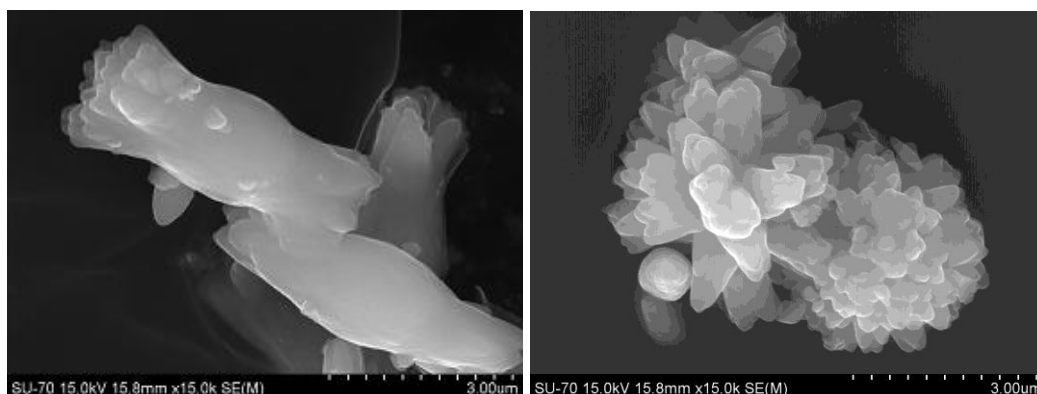


Figura 7.3. Imagens SEM do composto **3**.

Do mesmo modo, para o complexo **4**, foi observada uma perda de massa total até 800 °C de 80% (Figura 7.5). Entre 32-313 °C verificou-se uma perda de 17% da massa total, entre 313-570 °C uma perda de 30% e entre 570-796 °C uma perda de cerca de 33%.

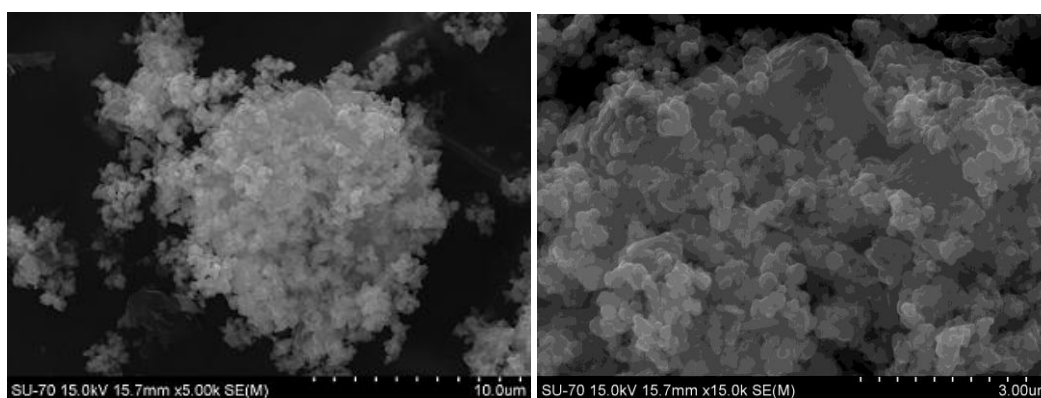


Figura 7.4. Imagens SEM do composto **4**.

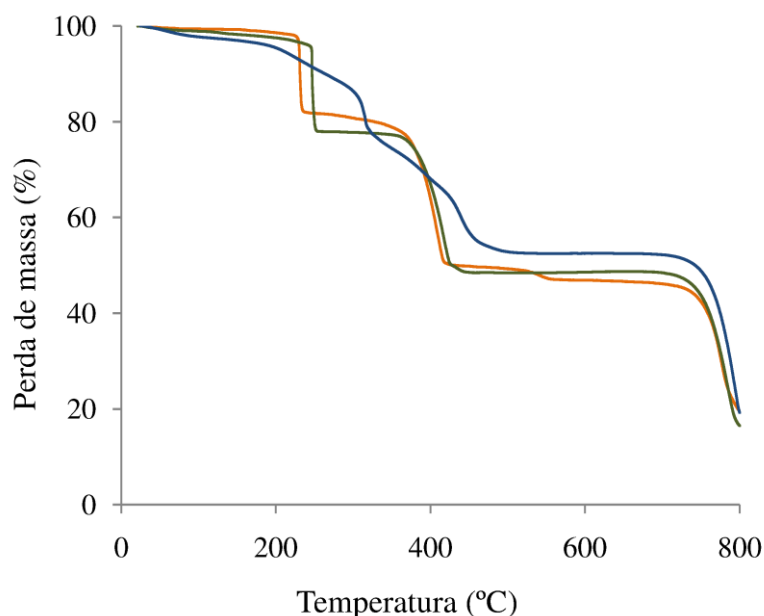


Figura 7.5. Curvas de TGA para os compostos **3** (■), **3'** (■) e **4** (■).

7.3.2. Epoxidação catalítica de olefinas

Os complexos *cis*-[Mo(CO)₄{2-[3(5)-pirazolil]piridina}] (**1**) e [Mo(CO)₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}] (**2**) foram investigados como precursores dos catalisadores para a epoxidação do *cis*-cicloocteno (Cy) a 55 °C, usado como substrato modelo) com *t*BHP_{dec}, sem co-solvente, a 55 °C. A conversão foi desprezável no caso da reacção conduzida:

- (i) com *t*BHP_{dec} e na presença dos ligandos orgânicos (completamente solúveis) e sem molibdênio;
- (ii) sem *t*BHP_{dec} e na presença de complexos molibdênio;
- (iii) com *t*BHP_{dec} e na ausência do complexo de molibdênio (como referido em capítulos anteriores).

A reacção do Cy com *t*BHP_{dec} na presença dos complexos **1** ou **2** formou o 1,2-epoxiciclooctano (CyO) como único produto com 78% e 92% de rendimento, respectivamente, às 24 h de reacção (Tabela 7.1). Sendo assim, espécies de molibdênio e o *t*BHP são necessários simultaneamente para a formação de espécies oxidantes activas.

Baseado nos estudos mecanísticos referidos na secção 1.6 para complexos carbonilo usados como precursores de catalisadores na mesma reacção, sob condições similares, pode-se assumir que a descarbonilação oxidativa dos complexos carbonilo foi o primeiro passo da formação das espécies oxidantes activas, sendo um passo subsequente a coordenação do *t*BHP ao centro de molibdénio, com a activação do peróxido para a transferência do átomo de oxigénio para a olefina^{34,35}.

No caso do complexo **2** a reacção do Cy foi mais rápida que **1**, sugerindo que o tipo de grupo substituinte do ligando quelante tem um efeito na actividade catalítica; as espécies activas formadas são diferentes, conforme discutido a seguir. As misturas reaccionais de **1** e **2** consistiam numa suspensão de um sólido (de tonalidade branco sujo) num líquido; os respectivos sólidos foram recuperados e designados **1'** e **2'**. O espectro FT-IR ATR dos compostos **1'** e **2'** eram similares aos de [Mo₄O₁₂{2-[3(5)-pirazolil]piridina}₄] (**3**) e de [Mo₈O₂₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}₄](**4**), respectivamente, o que revelou que, sob as condições reaccionais aplicadas, os complexos **1** e **2** foram convertidos em **3** e **4**, respectivamente (Figuras 7.6 e 7.7).

Para efeitos comparativos a reacção do Cy foi conduzida na presença dos sólidos recuperados **1'** e **2'** e na presença dos compostos **3** e **4**. O CyO foi sempre o único produto formado. As conversões às 6 h/24 h foram comparáveis para **1'** e **3** e, por outro lado, para **2'** e **4** (Tabela 7.1), o que é consistente com o facto de se tratar, para cada par, do mesmo composto. As curvas cinéticas para **1** e **3** foram aproximadamente coincidentes, sugerindo que a transformação de **1** nas espécies activas oxidantes foi relativamente rápida (Figura 7.8). O mesmo não se aplica ao par **2'** e **4** uma vez que a reacção foi mais rápida partindo directamente de **4**; possivelmente, neste caso, a descarbonilação oxidativa de **2** *in situ* é o passo limitante da reacção.

Os compostos **3** e **4** são aparentemente insolúveis na mistura reaccional, uma vez que:

- (i) pelo menos 95% (m/m) da quantidade inicial de catalisador foi recuperada após um ensaio catalítico de 24 h (ensaio realizado sem amostragem);
- (ii) a quantidade de molibdénio nas soluções reaccionais após separação dos sólidos era desprezável (valores dentro do erro experimental da técnica ICP-OES).

Tabela 7.1. Epoxidação de olefinas com *t*BHP, na presença dos complexos de molibdénio, a 55 °C.

Complexo	Olefina/Oxidante	Conversão = Rendimento, às 6 h/24 h (%) ^[a]
1	Cy/ <i>t</i> BHP _{dec}	51/78 (61/91)
2	Cy/ <i>t</i> BHP _{dec}	70/92 (89/98)
3	Cy/ <i>t</i> BHP _{dec}	55/92 (57/89)
4	Cy/ <i>t</i> BHP _{dec}	89/100 (91/100)
2	Cy/ <i>t</i> BHP _{dec} ^[b]	51/76
2	Cy/ <i>t</i> BHP _{aq/seco} ^[b]	60/88
2	(<i>R</i>)-(+)-limoneno/ <i>t</i> BHP _{dec}	89/100 ^[c]
[Mo(CO) ₆]	Cy/ <i>t</i> BHP _{dec}	98/100

[a] Os valores de conversão do Cy e rendimento em CyO para cada tempo reaccional são iguais (selectividade para Cy foi sempre 100%). Os valores entre parênteses referem-se ao segundo *batch* usando os sólidos recuperados (**1'**, **2'**, **3'**, **4'**). [b] Razão molar Cy:*t*BHP = 1. [c] 94%/88% de selectividade para 1,2-epoxi-p-ment-8-eno às 6 h/24 h; o 1,2:8,9-diepoxi-mentano foi também formado.

Os espectros FT-IR ATR dos sólidos recuperados após 24 h, designados **3'** e **4'**, eram similares aos dos respectivos compostos sintetizados, **3** e **4** (Figuras 7.6 e 7.7). Os catalisadores **3'** e **4'** (formados *in situ*) foram usados num segundo *batch* de 24 h e, em ambos os casos, as curvas cinéticas dos *batch* 1 e 2 foram aproximadamente coincidentes (Figura 7.8). As curvas TGA para os compostos **3** e **3'** são semelhantes, o que é consistente com a sua estabilidade catalítica baseada nos testes catalíticos e espectroscopia FT-IR ATR (Figura 7.5).

Foi realizado um ensaio (designado teste FILT) com cada um dos compostos **3** e **4** no qual a respectiva fase sólida formada *in situ* foi separada da mistura reaccional (usando uma membrana de PTFE da Cronus com poros de 0.20 µm) após 1 h, à temperatura da reacção; seguidamente, a solução foi agitada durante 5 h, à mesma temperatura (Figura 7.8). Para cada ensaio não se observou um aumento significativo da conversão, enquanto

que, para as reacções na presença de **3'** e **4'**, o incremento de conversão nesse intervalo de tempo foi de 40 e 39%, respectivamente. Estes resultados sugerem que os compostos **3** e **4** são catalisadores heterogêneos e estáveis para a reacção do Cy com *t*BHP_{dec}.

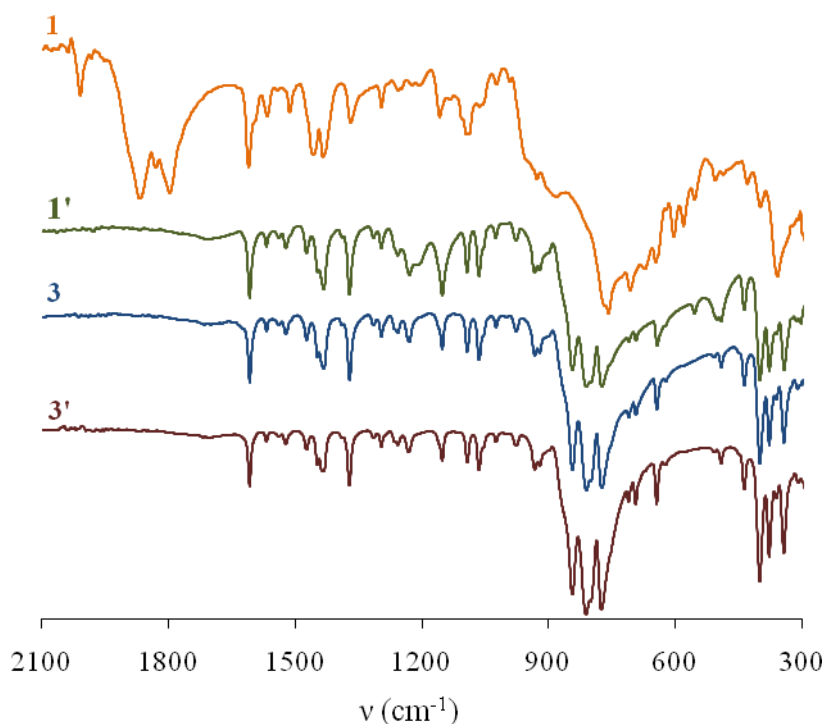


Figura 7.6. Espectros FT-IR ATR (transmitância vs número de onda) de **1** e **3** e dos respectivos sólidos recuperados (**1'** e **3'**) após epoxidação do *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{dec} a 55 °C.

Os desempenhos catalíticos dos compostos [Mo₄O₁₂{2-[3(5)-pirazolil]piridina}₄](**3**) e de [Mo₈O₂₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}₄](**4**) são superiores aos verificados para compostos formados *in situ* a partir de complexos precursores [Mo(CO)₄L] (com ligandos L = bipy e derivados).

De acordo com a literatura, quando os compostos [Mo₈O₂₄(di-^tBu-bipy)] (formado a partir de [Mo(CO)₄(di-^tBu-bipy)]) e [MoO₃(bipy)]_n (formado a partir de [Mo(CO)₄(bipy)₄]) foram usados como catalisadores para a mesma reacção, sob condições similares, o composto [Mo₈O₂₄(di-^tBu-bipy)₄] (homólogo de **4**) era completamente solúvel no meio

reaccional e actuava como um catalisador homogêneo, enquanto $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ era quase insolúvel e a reacção parecia ocorrer tanto em fase homogênea, como heterogênea ¹².

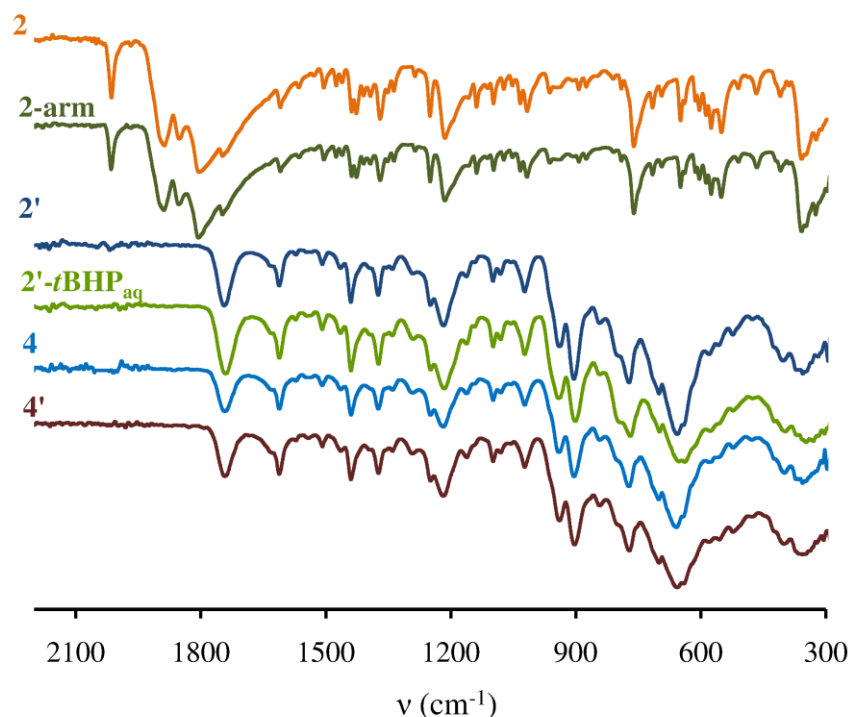


Figura 7.7. Espectros FT-IR ATR (transmitância vs número de onda) de **2** e **4** e dos respectivos sólidos recuperados (**2'** e **4'**) após epoxidação do *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{aq} ou *t*BHP_{dec} (quando não especificado), a 55 °C e do complexo **2** armazenado durante 30 dias sob as condições atmosféricas (**2-arm**).

A estabilidade catalítica de **3** e **4** compara-se favoravelmente com a de catalisadores preparados pela heterogeneização de catalisadores de molibdénio homogêneos em suportes inorgânicos ou mesoporosos híbridos orgânicos-inorgânicos. Como recentemente foi revisto por Thiel e os seus colaboradores ³⁶, um problema comum com estes catalisadores suportados é que a actividade catalítica decresce do primeiro para o segundo *batch* e depois tende a manter-se aproximadamente constante. Por exemplo, tal foi observado para sistemas em que se efectuou o *tethering* de complexos dioxomolibdénio(VI) do tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{pypz})_2]$ numa sílica mesoporosa, onde pypz é um ligando pirazolilpiridina funcionalizado ²³. Tal pode dever-se à lixiviação de algumas espécies activas que se

encontravam adsorvidas no suporte. Catalisadores suportados com uma estabilidade catalítica comparável à observada para **3** e **4** foram preparados por *tethering* de complexos oxodiperoxomolibdênio do tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pypz})]$ em sílicas mesoporosas em que os grupos superficiais silanol foram “passivados” através da reacção com $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ou, então, suportados em organossílicas mesoporosas ³⁶.

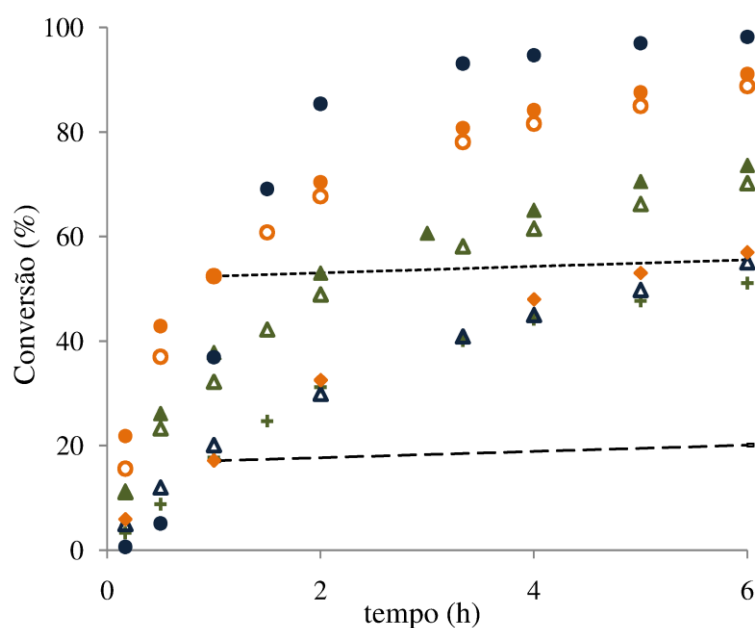


Figura 7.8. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ na presença de **1** (+), **2** (Δ), **2-arm** (\blacktriangle), **3** (ensaio 1 (Δ), ensaio 2 (\blacklozenge)), **4** (ensaio 1 (\circ), ensaio 2 (\bullet)), ou $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (\bullet), a 55 °C. Teste FILT realizado para **3** (linha a tracejado largo) e **4** (linha a tracejado estreito).

A formação *in situ* dos catalisadores a partir dos seus precursores, complexos carbonilo de molibdênio, é atractivo considerando que se evita um estágio adicional de preparação do catalisador, o que pode ser benéfico em termos de custos do processo. Neste sentido, é desejável que os requisitos de armazenamento dos precursores sejam mínimos. Quando o composto $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{[3-(2\text{-piridil})-1\text{-pirazolil}] \text{acetato de etilo}\}]$ (**2**) foi armazenado durante um mês em atmosfera de ar (originando **2-arm**), não se observou perda de massa. O espectro FT-IR ATR de **2-arm** é similar ao do complexo **2** preparado com um par de dias de antecedência (Figura 7.7). A reacção do Cy com $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ na

presença de **2-arm** deu resultados catalíticos similares aos observados para o **2** fresco (Figura 7.8). Estes resultados preliminares são interessantes.

Para comparação, a reacção do Cy na presença de *t*BHP_{dec} foi conduzida na presença de [Mo(CO)₆], que é usado como precursor do catalisador no processo industrial desenvolvido por ARCO para a epoxidação de propileno com *t*BHP³⁷. Observou-se um efeito indutor inicial, seguido de um aumento abrupto da conversão em função do tempo (Figura 7.8); possivelmente o passo inicial de descarbonilação oxidativa deste complexo precursor (para dar espécies activas) limita a velocidade da reacção de epoxidação. As conversões às 6 h/24 h foram maiores que as atingidas com *cis*-[Mo(CO)₄{2-[3(5)-pirazolil]piridina}] (**1**) e [Mo(CO)₄{3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo} (**2**) (Tabela 7.1). No entanto, o sistema catalítico com [Mo(CO)₆] era homogêneo, o que pode contribuir para dificuldades na reciclagem do catalisador, enquanto que **1** e **2** são transformados em catalisadores sólidos recicláveis. Por outro lado, [Mo(CO)₆] sublima com relativa facilidade causando perdas e riscos de segurança no armazenamento e manuseamento. Quando [Mo(CO)₆] foi armazenado um mês em atmosfera de ar, observou-se um perda de massa em cerca de 20%, em contraste com os complexos **1** e **2** que não sublimaram.

A aplicação *in situ* de **2** foi adicionalmente explorada na epoxidação do (*R*)-(+)-limoneno com *t*BHP_{dec} sem co-solvente a 55 °C. A conversão do limoneno na presença do complexo **2** foi 89%/100% às 6 h/24 h e o principal produto da reacção foi o 1,2-epoxi-p-ment-8-eno formado com 94%/88% de selectividade: o único subproduto foi 1,2:8,9-diepoxi-p-mentano (Tabela 7.1). Estes resultados revelam uma elevada regiosselectividade para a epoxidação da ligação C=C endocíclica, o que é consistente com as considerações mecanísticas referidas acima, na medida em a maior densidade electrónica da ligação C=C endocíclica relativamente à exocíclica é favorável para o ataque electrofílico das espécies activas oxidantes. Para 88% de rendimento do 1,2-epoxi-p-ment-8-eno, a diastereosselectividade para a formação do isómero (+)-*trans* do 1,2-epoxi-p-ment-8-eno relativamente ao (+)-*cis* foi 62%.

No sentido de tornar o processo catalítico mais atractivo (atendendo às vantagens de excluir o uso de decano) testou-se o uso do *t*BHP_{aq} em substituição do *t*BHP_{dec} para a reacção do Cy na presença do complexo **2**, a 55 °C. O epóxido foi o único produto, similarmente ao observado com *t*BHP_{dec}, embora a reacção tenha sido mais lenta com

*t*BHP_{aq} (tendo como base as conversões às 6 h/24 h, Tabela 7.1). A mistura reaccional era trifásica sólido-líquido(aquosa)-líquido(orgânica) e é possível que tenha havido limitações à transferência de massa. O espectro FT-IR ATR do sólido recuperado (designado **2'**-*t*BHP_{aq}) é similar ao de **4**, sugerindo que o último é um catalisador tolerante à água (Figura 7.7). Perante estes resultados, espera-se uma melhoria dos resultados catalíticos através da redução da quantidade de água no meio reaccional de modo a obter uma mistura bifásica sólido-líquido. Adicionaram-se peneiros moleculares 4A pré-activados (a 180 °C durante 16 h e 1 h sob vácuo a 180 °C) a uma mistura equimolar de Cy e *t*BHP_{aq} que foi agitada, durante 1 h à t.a.; os peneiros moleculares foram removidos antes da adição do complexo metálico à solução e o seu aquecimento até 55 °C (*t*BHP_{aq}/seco indica que se aplicou o procedimento de secagem). A mistura reaccional **2**/Cy/*t*BHP_{aq}/seco era bifásica sólido-líquido e originou conversões mais elevadas que **2**/Cy/*t*BHP_{dec} (e que **2**/Cy/*t*BHP_{aq} com menor razão Cy/*t*BHP) (Figura 7.9, Tabelas 7.1).

Baseado nestes resultados e, tendo em conta que mesmo uma pequena quantidade de água na mistura reaccional pode estar em excesso relativamente ao molibdénio (a razão molar catalisador:reagentes é muito pequena), parece que a água não tem um efeito negativo significativo na reacção catalítica. Estes resultados suportam que [Mo₈O₂₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}₄] (**4**) é um catalisador tolerante à água, sendo o efeito do excesso de água negativo no caso do sistema trifásico onde as limitações à transferência de massa podem ser importantes.

Estudou-se a influência das condições reaccionais (tipo de co-solvente e oxidante, temperatura e o método de aquecimento) no desempenho catalítico, para a reacção do Cy com *t*BHP, na presença de **2**.

Testaram-se, como co-solventes não coordenantes, o DCE, tolueno e decano (Tabela 7.2). Formaram-se sempre misturas bifásicas sólido-líquido e o único produto da reacção foi sempre o epóxido. Para todos os co-solventes foi observado um pequeno decréscimo na actividade inicial relativamente à reacção sem solvente (SS), possivelmente devido a efeitos de diluição da mistura reaccional, como se pode averiguar através da comparação dos resultados catalíticos para os sistemas reaccionais SS e com decano (em que apenas se alterou o volume total da mistura reaccional). Para a conversão às 6 h/24 h de reacção observou-se a tendência: DCE (81%/98%) > SS (70%/92%) ≈ tolueno (61%/92%) > decano (31%/60%), que se correlaciona, em parte, com a tendência das constantes

dielétricas dos co-solventes, (ϵ , 25 °C) ³⁸: DCE (10.4) > tolueno (2.4) > decano (2.0). A polaridade do solvente pode influenciar a adsorção competitiva dos reagentes e produtos no catalisador.

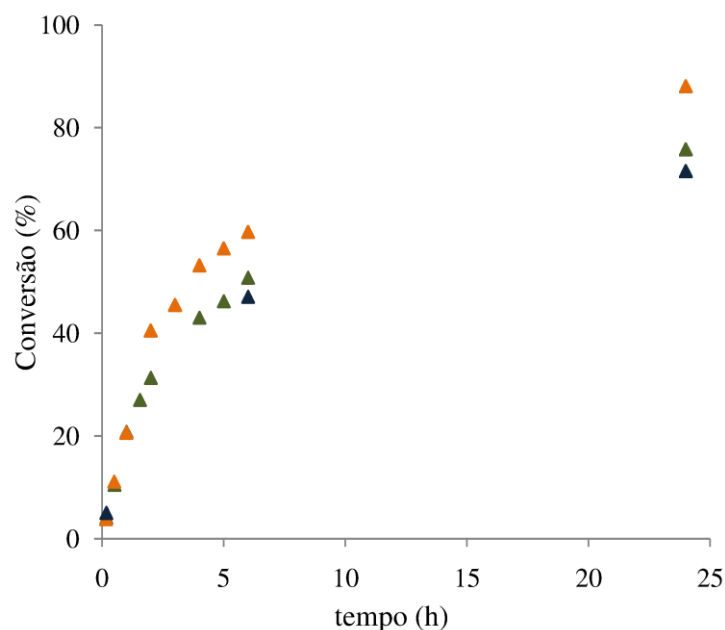


Figura 7.9. Epoxidação do cicloocteno com *t*BHP, na presença do complexo **2**, a 55 °C: razão molar Cy/*t*BHP=1, *t*BHP_{dec} (▲) ou *t*BHP_{aq-seco} (▲); razão molar Cy/*t*BHP = 1.5, *t*BHP_{aq} (▲).

Para além dos solventes orgânicos, testaram-se, como co-solventes, os líquidos iónicos [bmim]BF₄, [bmpy]BF₄ e [bmim]PF₆. Os melhores resultados foram observados para o sistema catalítico **2**/[bmpy]PF₆ (84% rendimento em epóxido às 24 h, em comparação com 75-78% obtidos para os outros dois LIs). Os três sistemas **2**/LI puderam ser reutilizados num segundo *batch*, mantendo essencialmente a mesma actividade que no primeiro *batch*. Este resultado compara-se favoravelmente com o obtido para o complexo [CpMo(CO)₃Me] com [bmim]BF₄ (secção 5.3.2.4, Capítulo 5), em que se verificou perda de actividade catalítica do primeiro para o segundo *batch*.

A diminuição da temperatura reaccional para o sistema catalítico **2**/Cy/*t*BHP_{dec}/DCE foi prejudicial: apenas 38% de conversão às 24 h.

Tabela 7.2. Epoxidação do *cis*-cicloocteno na presença do complexo **2**.

Método de aquecimento	Oxidante	Solvente	Rendimento do epóxido 6 h/24 h	
			(%)	
			<i>batch 1</i>	<i>batch 2</i>
BO	<i>t</i> BHP _{dec}	-	70/ 92	89/98
		DCE	81/98	-
		tolueno	61/92	-
		decano	31/60	-
		[bmpy]BF ₄	49/78	43/70
		[bmim]BF ₄	54/75	59/84
		[bmim]PF ₆	74/84	64/90
	<i>t</i> BHP _{aq}	-	47/72	-
	H ₂ O ₂ aq	-	2/6	-
MO	<i>t</i> BHP _{dec}	-	88/-	-
		[bmim]BF ₄	72/-	-

Perante os benefícios do aquecimento por microondas (MO), observado para o complexo [CpMo(CO)₃Me] (Capítulo 5) e para os catalisadores formados a partir dos complexos precursores análogos, [Mo(CO)₄L] com L= derivado de bipy¹², aplicou-se este método de aquecimento à reacção do *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{dec}, na presença de **2**, sem solvente (método FPC, 70 W) ou com [bmim]BF₄ (método FPC, 15 W). Baseado na conversão atingida ao fim de 6 h de reacção, para ambos os casos, o método MO foi benéfico para os resultados catalíticos finais (Tabelas 7.1 e 7.2, Figura 7.10). O mesmo efeito foi observado anteriormente para os análogos [Mo(CO)₄L], L= derivados de bipy¹².

Por fim, na presença de H₂O₂aq (condições típicas, 55 °C, aquecimento BO) obteve-se apenas 6% de conversão às 24 h de reacção.

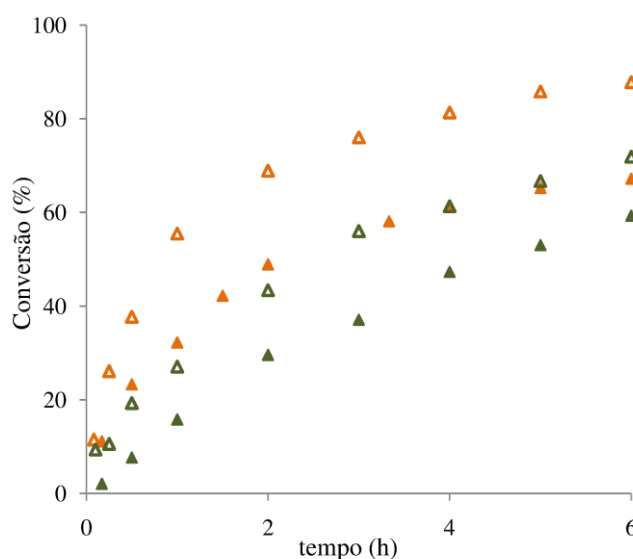


Figura 7.10. Reacção do *cis*-cicloocteno com *t*BHP_{dec}, a 55 °C, na presença do complexo **2**: sem adição de co-solvente (BO (▲), MO (▲)) ou na presença de [bmim]BF₄ (BO (▲), MO(▲)).

7.3.3. Sulfoxidação catalítica

A sulfoxidação de sulfuretos origina sulfóxidos e/ou sulfonas, que podem ser usados na síntese de compostos com actividade biológica ³⁹ (já referido no Capítulo 3). A oxidação do sulfureto fenil-metílico (PhSMe, usado como substrato modelo) com uma quantidade equimolar de *t*BHP_{aq} ou H₂O₂aq na presença de *cis*-[Mo(CO)₄{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}] (**2**) a 35 °C, deu fenilmetilsulfóxido (PhSOMe) como único produto com elevados rendimentos: 77%/93% e 87%/88% para 10 min/6 h de reacção, no caso de *t*BHP_{aq} ou H₂O₂aq, respectivamente.

Sem catalisador a reacção não ocorreu, pelo que as espécies de molibdénio foram as responsáveis pela reacção de sulfoxidação; possivelmente deu-se o ataque electrofílico no átomo de enxofre do sulfureto fenil-metílico (PhSMe).

Um polímero orgânico ancorado [MoO₂(hpbmz)₂] (Hhpbmz = 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazolo), usado na mesma reacção com H₂O₂aq (razão molar H₂O₂:PhSMe = 2), permitiu obter 75% de conversão e 76% de selectividade para PhSOMe (a sulfona também se formou), às 2 h e t.a. ⁴⁰; o complexo [CpMo(CO)₃Cl] com *t*BHP

(razão molar *t*BHP:PhSMe molar ratio = 1.1) deu 37/96 % rendimento PhSOMe para 15min/2.5 h ¹³; complexos [MoO(O₂)₂L](H₂O)] suportados em sílica-gel (L = óxido de piridina; pirazolo) e com razão molar Mo:PhSMe=1 originaram 92-97% PhSOMe em 12-23 h de reacção a -10 °C ⁴¹.

O espectro FT-IR ATR do sólido amarelo recuperado da reacção com H₂O₂aq indicou que se trata do complexo [MoO(O₂)₂{[3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}], já referido por Thiel *et al* ²⁴.

7.4. Conclusões

Este trabalho contribuiu para o conhecimento acerca da família de complexos [Mo(CO)₄L], com L = base de Lewis, bidentado, pouco explorados até então como precursores de catalisadores para a epoxidação de olefinas. Estes complexos são menos problemáticos para efeitos de armazenamento e de manuseamento que o pré-catalisador industrial [Mo(CO)₆], na medida em que este último sublima com relativa facilidade.

Verificou-se que as espécies activas formadas sob as condições catalíticas diferem consoante o ligando L, à semelhança do observado para a família em que L = bipy ou di-^tBu-bipy ¹². Os complexos tetracarbonilo sofrem descarbonilação oxidativa *in situ* com *t*BHP originando um complexo tetramérico [Mo₄O₁₂L₄] no caso de L = 2-[3(5)-pirazolil]piridina (**3**), um complexo octamérico [Mo₈O₂₄L₄] para L = di-^tBu-bipy ou [3-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo (**4**) e um polímero orgânico-inorgânico unidimensional [MoO₃L]_n para L = bipy.

Embora possa ser conveniente usar complexos tetracarbonilo directamente como precursores de catalisadores, os diferentes compostos de molibdénio(VI) podem ser facilmente preparados, com elevada pureza e rendimentos (entre 70-100%) por oxidação dos respectivos precursores com excesso de *t*BHP_{dec}. A simplicidade e as condições reaccionais moderadas deste método de preparação tornam-no particularmente atractivo para preparar materiais híbridos orgânico-inorgânico à base de molibdénio. A preparação destes materiais, incluindo o polímero [MoO₃(bipy)]_n e o tetranuclear [Mo₄O₁₂{2-[3(5)-pirazolil]piridina}₄] (**3**), tem envolvido até agora métodos hidrotérmicos, que têm

associados muitas vezes baixos rendimentos e/ou misturas de fases que requerem processos de purificação

A natureza do ligando orgânico determina não só o percurso reaccional da descarbonilação oxidativa, mas também se o complexo resultante pode ser usado como um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Os testes catalíticos e os estudos de caracterização mostraram que **3** e **4** são catalisadores heterogêneos estáveis para a epoxidação do Cy com *t*BHP; rendimentos em CyO entre 92-100% às 24 h, a 55 °C. Os seus desempenhos catalíticos comparam-se favoravelmente com os dos complexos $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}]$, L=derivado de bipyridina que, para além de formarem espécies menos activas, originaram sistemas catalíticos não totalmente heterogêneos ($[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ obtido a partir de *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})]$) ou são completamente homogêneos ($[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{di-}^t\text{Bu-bipy})_4]$ obtido a partir de *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}^t\text{Bu-bipy})]$).

O complexo **2** pode ser usado como um precursor de um catalisador efectivo, versátil (**4**) para:

- (i) epoxidação do Cy com *t*BHP_{aq}, com o epóxido como único produto;
- (ii) epoxidação do (*R*)-(+)-limoneno com *t*BHP_{dec} a 55 °C (88% rendimento em epóxido às 24 h);
- (iii) a oxidação selectiva do sulfureto fenil-metílico ao sulfóxido correspondente (93% rendimento às 6 h) usando *t*BHP_{aq} ou H₂O₂aq, a 35 °C.

A remoção de água do sistema catalítico formado em (i) pode favorecer a actividade ao contribuir para a formação de um sistema bifásico (sólido-orgânico) em vez de um sistema trifásico observado para sistemas com *t*BHP_{aq}, minimizando possíveis limitações de transferência de massa. Por outro lado, para os sistemas catalíticos sem adição de co-solvente ou com líquido iónico, o uso do método de aquecimento por microondas permite obter maiores rendimentos de epóxido para 6 h de reacção, em comparação com o método de aquecimento BO.

A estabilidade catalítica dos materiais preparados parece ser superior à de alguns catalisadores à base de complexos de molibdénio suportados em sílicas mesoporosas ordenadas.

7.5. Bibliografia

1. Manuta, D. M.; Lees, A. J., Emission and photochemistry of $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{diimine})$, $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{diimine})$, $\text{W}(\text{CO})_4(\text{diimine})$ complexes in room-temperature solution. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1354-1359.
2. Marti, A. A.; Mezei, G.; Maldonado, L.; Paralitici, G.; Raptis, R. G.; Colón, J. L., Structural and photophysical characterisation of fac-[tricarbonyl(chloro)-(5,6-epoxy-1,10-phenanthroline)rhenium(I)]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 118-124.
3. Datta, P.; Sarkar, S. K.; Mondal, T. K.; Patra, A. K.; Sinha, C., Ruthenium(II)-CO complexes of N-(2-pyridyl)methyliden-alpha(or beta)-aminonaphthalene: Synthesis, spectral studies, crystal structure, redox properties and DFT calculation. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 4124-4133.
4. Cariati, E.; Pizzotti, M.; Roberto, D.; Tessore, F.; Ugo, R., Coordination and organometallic compounds and inorganic-organic hybrid crystalline materials for second-order non-linear optics. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1210-1233.
5. Clark, J. E.; Naughton, P.; Shurey, S.; Green, C. J.; Johnson, T. R.; Mann, B. E.; Foresti, R.; Motterlini, R., Cardioprotective actions by a water-soluble carbon monoxide-releasing molecule. *Circ. Res.* **2003**, 93, E2-E8.
6. Foresti, R.; Hammad, J.; Clark, J. E.; Johnson, T. R.; Mann, B. E.; Friebe, A.; Green, C. J.; Motterlini, R., Vasoactive properties of CORM-3, a novel water-soluble carbon monoxide-releasing molecule. *Br. J. Pharmacol.* **2004**, 142, 453-460.
7. Motterlini, R.; Sawle, P.; Bains, S.; Hammad, J.; Alberto, R.; Foresti, R.; Green, C. J., CORM-A1: a new pharmacologically active carbon monoxide-releasing molecule. *FASEB J.* **2004**, 18, 284-286.
8. Freund, C.; Abrantes, M.; Kühn, F. E., Monomeric cyclopentadiene molybdenum oxides and their carbonyl precursors as epoxidation catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3718-3729.
9. Kühn, F. E.; Zhao, J.; Abrantes, M.; Sun, W.; Afonso, C. A. M.; Branco, L. C.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Romão, C. C., Catalytic olefin epoxidation with cyclopentadienyl-molybdenum complexes in room temperature ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 47-52.
10. Sappa, E., Complexes of transition metal carbonyls with alkynes. Closo- and nido-pentagonal bipyramidal clusters. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 573, 139-155.
11. Alonso, J. C.; Neves, P.; da Silva, M. J.; Quintal, S.; Vaz, P. D.; Silva, C.; Valente, A. A.; Ferreira, P.; Calhorda, M. J.; Félix, V.; Drew, M. G. B., Molybdenum η^3 -allyl dicarbonyl complexes as a new class of precursors for highly reactive epoxidation catalysts with tert-butyl hydroperoxide. *Organometallics* **2007**, 26, 5548-5556.
12. Amarante, T. R.; Neves, P.; Coelho, A. C.; Gago, S.; Valente, A. A.; Paz, F. A. A.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Investigation of molybdenum tetracarbonyl complexes as precursors to Mo(VI) catalysts for the epoxidation of olefins. *Organometallics* **2010**, 29, 883-892.
13. Gamelas, C. A.; Lourenço, T.; da Costa, A. P.; Simplicio, A. L.; Royo, B.; Romão, C. C., Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H_2O_2 and $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ as catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4708-4712.
14. Biradar, A. V.; Sathe, B. R.; Umbarkar, S. B.; Dongare, M. K., Selective cis-dihydroxylation of olefins using recyclable homogeneous molybdenum acetylide catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 285, 111-119.
15. Biradar, A. V.; Kotbagi, T. V.; Dongare, M. K.; Umbarkar, S. B., Selective N-oxidation of aromatic amines to nitroso derivatives using a molybdenum acetylide oxo-peroxo complex as catalyst. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3616-3619.
16. Li, S. Y.; Kee, C. W.; Huang, K. W.; Hor, T. S. A.; Zhao, J., Cyclopentadienyl molybdenum(II/VI) N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure, and reactivity under oxidative conditions. *Organometallics* **2010**, 29, 1924-1933.
17. Kandepe, V. V. K. M.; Cardoso, J. M. S.; Royo, B., N-Heterocyclic carbene-based molybdenum and tungsten complexes as efficient epoxidation catalysts with H_2O_2 and tert-butyl hydroperoxide. *Catal. Lett.* **2010**, 136, 222-227.
18. Abrantes, M.; Santos, A. M.; Mink, J.; Kühn, F. E.; Romão, C. C., A simple entry to η^5 -(C_5R_5)chlorodioxomolybdenum(VI) complexes ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$) and their use as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2003**, 22, 2112-2118.
19. Biradar, A. V.; Dongare, M. K.; Umbarkar, S. B., Selective oxidation of aromatic primary alcohols to aldehydes using molybdenum acetylide oxo-peroxo complex as catalyst. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2885-2888.

20. Kandepe, V. V. K. M.; da Costa, A. P.; Peris, E.; Royo, B., Molybdenum(II) complexes containing cyclopentadienyl-functionalized N-heterocyclic carbenes: Synthesis, structure, and application in olefin epoxidation. *Organometallics* **2009**, 28, 4544-4549.
21. Thiel, W. R.; Eppinger, J., Molybdenum-catalyzed olefin epoxidation: Ligand effects. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696-705.
22. Bruno, S. M.; Pereira, C. C. L.; Balula, M. S.; Nolasco, M.; Valente, A. A.; Hazell, A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., New chloro and triphenylsiloxy derivatives of dioxomolybdenum(VI) chelated with pyrazolylpyridine ligands: Catalytic applications in olefin epoxidation. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2007**, 261, 79-87.
23. Bruno, S. M.; Fernandes, J. A.; Martins, L. S.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Rocha, J.; Valente, A. A., Dioxomolybdenum(VI) modified mesoporous materials for the catalytic epoxidation of olefins. *Catal. Today* **2006**, 114, 263-271.
24. Thiel, W. R.; Angstl, M.; Priemeier, T., Substituted N,N-chelate ligands - applications in molybdenum-catalyzed epoxidation of olefins. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2373-2379.
25. Thiel, W. R.; Priemeier, T., The first olefin-substituted peroxomolybdenum complex - Insight into a new mechanism for the molybdenum-catalyzed epoxidation of olefins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1737-1738.
26. Coelho, A. C.; Paz, F. A. A.; Klinowski, J.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S., Microwave assisted synthesis of molybdenum and tungsten tetracarbonyl complexes with a pyrazolylpyridine ligand. Crystal structure of cis- Mo(CO)₄{ethyl [3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]acetate}. *Molecules* **2006**, 11, 940-952.
27. Brunner, H.; Scheck, T., Asymmetric catalysis .77. New optically-active pyrazole derivatives for enantioselective catalysis. *Chem. Ber. Recl.* **1992**, 125, 701-709.
28. Coelho, A. C.; Gonçalves, I. S.; Paz, F. A. A., Ethyl 3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl acetate monohydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, 63, o1380-o1382.
29. Ali, R. B.; Burgess, J., Solvation of molybdenum(0)-diimine-tetracarbonyl complexes. *Transition Met. Chem.* **1993**, 18, 9-18.
30. Li, D. C.; Liu, Y.; Wei, P. H.; Hu, B.; Zhang, X. T., Tetra-μ-oxido-tetrakis{dioxido 3-(2-pyridyl)-1H-pyrazole molybdenum(VI)}. *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct Rep. Online* **2009**, 65, M1074-U576.
31. Coelho, A. C.; Nolasco, M.; Balula, S. S.; Antunes, M. M.; Pereira, C. C. L.; Paz, F. A. A.; Valente, A. A.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Klinowski, J.; Gonçalves, I. S. *Submitted*.
32. Abrantes, M.; Amarante, T. R.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Paz, F. A. A.; Margiolaki, I.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S., Synthesis, structure and catalytic performance in cyclooctene epoxidation of a molybdenum oxide/bipyridine hybrid material: {[MoO₃(bipy)][MoO₃(H₂O)]}_n. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6865-6873.
33. Bruno, S. M.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Gonçalves, I. S., Synthesis, characterisation and luminescence properties of MCM-41 impregnated with an Eu³⁺ beta-diketonate complex. *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, 113, 453-462.
34. Costa, P. J.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Olefin epoxidation catalyzed by η⁵-cyclopentadienyl molybdenum compounds: A computational study. *Organometallics* **2010**, 29, 303-311.
35. Al-Ajlouni, A. M.; Veljanovski, D.; Capapé, A.; Zhao, J.; Herdtweck, E.; Calhorda, M. J.; Kühn, F. E., Kinetic studies on the oxidation of η⁵-cyclopentadienyl methyl tricarbonyl molybdenum(II) and the use of its oxidation products as olefin epoxidation catalysts. *Organometallics* **2009**, 28, 639-645.
36. Shylesh, S.; Jia, M.; Thiel, W. R., Recent progress in the heterogenization of complexes for single-site epoxidation catalysis. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4395-4410.
37. Brégeault, J. M., Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies. *Dalton Trans.* **2003**, 3289-3302.
38. Ondarroa, M.; Sharma, S. K.; Quinn, P. J., Solvation properties of ubiquinone-10 in solvents of different polarity. *Biosci. Rep.* **1986**, 6, 783-796.
39. Meadows, D. C.; Gervay-Hague, J., Vinyl sulfones: Synthetic preparations and medicinal chemistry applications. *Med. Res. Rev.* **2006**, 26, 793-814.
40. Maurya, M. R.; Kumar, M.; Kumar, U., Polymer-anchored vanadium(IV), molybdenum(VI) and copper(II) complexes of bidentate ligand as catalyst for the liquid phase oxidation of organic substrates. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **2007**, 273, 133-143.
41. Batigalhia, F.; Zaldini-Hernandes, M.; Ferreira, A. G.; Malvestiti, I.; Cass, Q. B., Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides by oxodiperoxo molybdenum complexes adsorbed onto silica gel. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9669-9676.

Capítulo 8

Conclusões e considerações finais

CAPÍTULO 8

Conclusões e considerações finais

8.1. Conclusões	277
8.2. Considerações finais	283

8.1. Conclusões

Sendo a produção do óxido de propileno uma das reacções de epoxidação mais importantes a nível industrial e estando esta ainda associada a um processo com largas desvantagens a nível ambiental (processo de Cloridrinação ou *Chlorohydrin*), apesar dos inúmeros avanços já realizados (inclusive, novos processos industriais), este tipo de reacções continua na mira de investigadores. A epoxidação de olefinas é largamente explorada com o grande objectivo de encontrar um processo sustentável do ponto de vista ambiental e económico, que permita erradicar o referido anteriormente de vez.

De entre os processos alternativos ao processo de Cloridrinação destaca-se o da Halcon e ARCO que consiste na epoxidação de propileno em fase líquida com catalisadores homogéneos à base de molibdénio (ex. partindo do precursor $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$), usando *t*BHP como oxidante. Este exemplo de sucesso fez despoletar o interesse do meio académico pela investigação de complexos de molibdénio como catalisadores de epoxidação.

O presente trabalho tinha não só como objectivo alargar o espectro de catalisadores de epoxidação de olefinas a novos complexos de dioxomolibdénio ou pré-catalisadores carbonilo de molibdénio, mas também interpretar e relacionar os desempenhos catalíticos com a estrutura (esfera de coordenação do metal) e as condições reaccionais. Sempre que possível efectuou-se o isolamento e caracterização das espécies activas após as reacções catalíticas, numa tentativa de entender a reactividade dos complexos precursores, o espectro de produtos formados e a contribuição catalítica e estabilidade de cada um dos produtos isolados.

O conhecimento do mecanismo de epoxidação (ainda não consensual na comunidade científica) poderá permitir otimizar aspectos do sistema catalítico que, de outro modo, estejam a ser ignorados. Realizaram-se estudos de modelação cinética da reacção de epoxidação na presença de um dos complexos estudados, $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ (L=ligando oxazolina tetradentado quirál, Capítulo 3) e da reacção de diferentes complexos da família $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$ (L=dialquilamida) na presença de *t*BHP (Capítulo 2), com vista a contribuir para o conhecimento mais alargado do mecanismo reaccional.

Os estudos dos diferentes sistemas catalíticos permitiram concluir que, exceptuando o caso do $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$, que é o próprio catalisador, os restantes complexos estudados são reactivos nas condições reaccionais e constituem precursores das espécies activas. Na Figura 8.1, estão representados os precursores investigados e as espécies activas identificadas. É de realçar que precursores diferentes podem originar espécies activas similares, sugerindo a formação de espécies intermediárias comuns. Para além dos exemplos investigados neste trabalho, encontra-se descrito na literatura outro exemplo recente demonstrativo: o polímero orgânico-inorgânico unidimensional $[\text{MoO}_3(\text{bipy})]_n$ que pode ser obtido a partir de $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})]$ (ref. 12 do Capítulo 7) ou de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{bipy})]$ (ref. 31 do Capítulo 7).

Os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]$, em que $\text{L} \in \{\text{THF}, \text{MeCN} \text{ ou dialquilamida}\}$, apresentam actividade semelhante para o sistema reaccional $\text{Cy}/t\text{BHP}_{\text{dec}}/55^\circ\text{C}$, sugerindo que se formam espécies activas similares (Capítulo 2). As espécies binucleares do tipo $[(\text{MoO}_2\text{ClL}_2)_2(\mu\text{-O})]$ podem ser intermediárias na formação de outras espécies activas. Estes formaram sistemas catalíticos homogéneos mais activos que a maioria dos complexos já testados do mesmo tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}]$, em que $\text{L} \in \{\text{derivados de bipy, bipym, phen, DAB, ...}\}$. Os complexos precursores com os ligandos amida são vantajosos, na medida em que são mais estáveis para armazenamento e manuseamento do que o reagente usado na síntese dos complexos, o $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$, ou os complexos análogos com ligandos THF e MeCN.

Estudos realizados com o complexo $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\text{BF}_4$ (Capítulo 4) mostraram que este é instável na presença de água e formam-se os complexos diméricos do tipo $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**), $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}].3\text{H}_2\text{O}$ (**3**) e o complexo mononuclear $[\text{MoO}_3\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]$ (**4**). Este último (**4**) é formado pela reacção de **1** e **2** só com água (Figura 8.1) e é o menos activo dos complexos **1-4**. A remoção de água do sistema reaccional evita a sua formação, como se confirmou através da secagem dos sistemas catalíticos envolvendo as soluções de oxidante, $t\text{BHP}_{\text{dec}}$ e $t\text{BHP}_{\text{aq}}$.

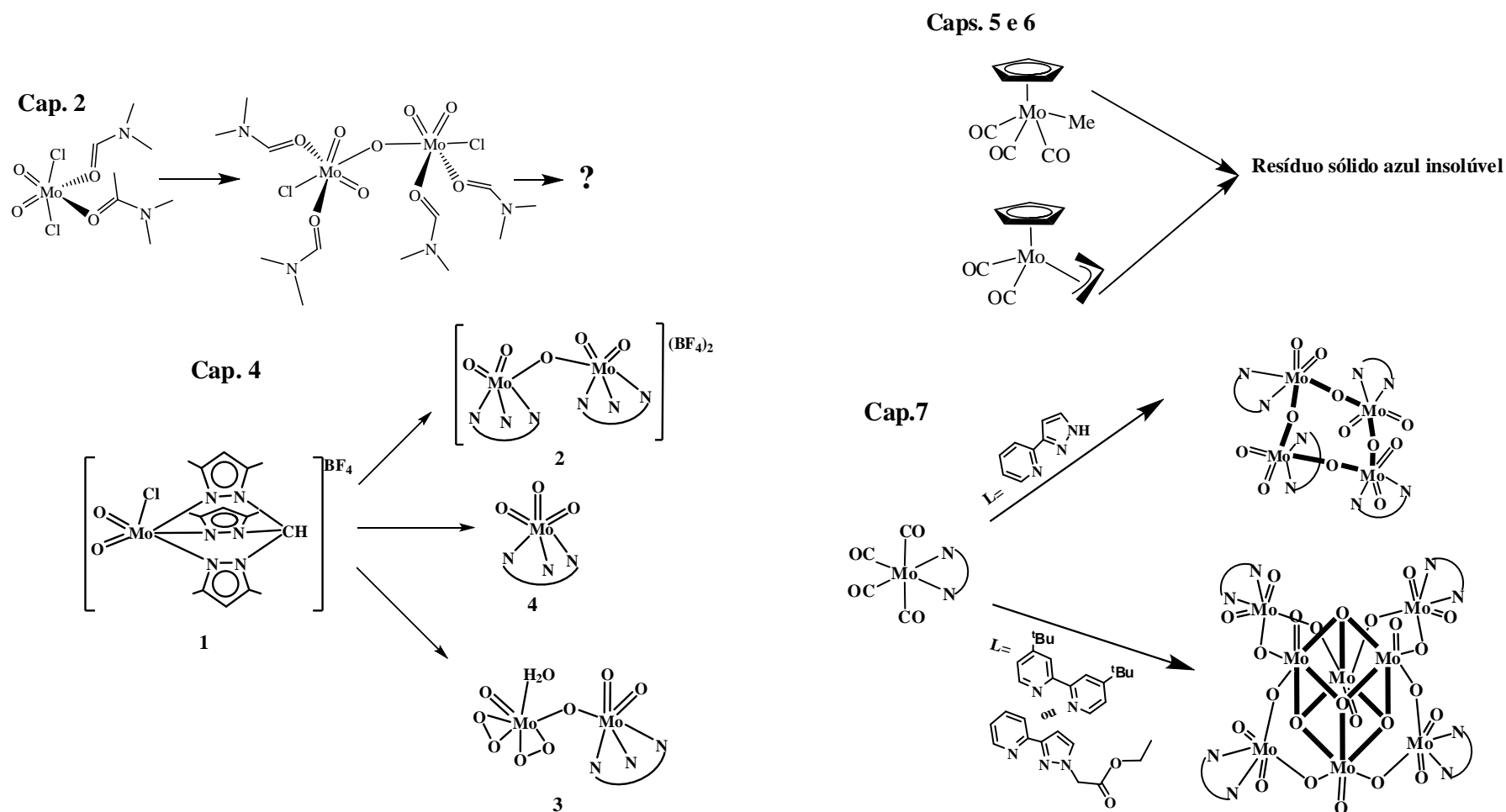


Figura 8.1. Representação esquemática da conversão de complexos precursores em outros complexos com actividade catalítica (o estudo do complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{di-}^t\text{Bu-bipy})]$, também representado, encontra-se na ref. 12 do Capítulo 7).

No caso dos sistemas catalíticos com base nos complexos $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ e $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ formaram-se resíduos sólidos (Capítulos 6 e 7, Figura 8.1), com actividades catalíticas similares e espectros FT-IR ATR semelhantes. As tentativas de identificação das espécies activas foram infrutíferas, mas dados da literatura indicam que podem ser do tipo $[(\text{CpMoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$, $[\{\text{CpMoO}(\text{O}_2)\}_2(\mu\text{-O})]$ e/ou $[\text{CpMoO}_3]^-$.

Continuando na linha dos complexos carbonilo, complexos tetracarbonilo (Capítulo 7) com ligandos pirazolilpiridina foram testados pela primeira vez como catalisadores de epoxidação, menos problemáticos para efeitos de armazenamento e de manuseamento que o pré-catalisador industrial $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (precursor da síntese), na medida em que este último sublima com relativa facilidade. A oxidação dos complexos de Mo(0) origina com relativa facilidade oligómeros Mo(VI) (Figura 8.1), diferentes consoante o ligando, que podem actuar como catalisadores heterogéneos, permitindo uma fácil reutilização após centrifugação, lavagem simples e secagem ao ar, sem perda de actividade. A estabilidade catalítica dos materiais preparados parece ser superior à de alguns catalisadores à base de complexos de molibdénio, suportados em sílicas mesoporosas ordenadas.

O complexo $[\text{MoO}_2\text{L}]$, com L=ligando quiral oxazolina tetradentado (Capítulo 3), trata-se de um catalisador homogéneo muito versátil, com aplicação na epoxidação de uma larga gama de olefinas (pró-quirais, aquirais, cíclicas ou lineares, com elevadas selectividades para epóxidos, mas baixas enantioselectividades), para a desidrogenação oxidativa de álcoois a carbonilos e para a sulfoxidação de sulfuretos.

Os estudos cinéticos realizados no caso da reacção modelo indicaram que a velocidade da epoxidação é de primeira ordem em relação à olefina e ao oxidante. Os resultados corroboram com um mecanismo que envolve essencialmente:

- (i) reacção dos complexos com *t*BHP para dar espécies activas alquilperóxido;
- (ii) aproximação da olefina à espécie activa, ocorrendo a transferência do átomo de oxigénio para a olefina e a consequente formação do epóxido e do álcool.

A aplicação dos complexos na epoxidação de diferentes olefinas indica que quanto mais nucleofílica é a olefina, maior é a sua reactividade, o que pode dar uma ideia das características do passo (ii) da reacção. Esta relação entre a actividade catalítica e a reactividade da olefina sugere que o passo de transferência do átomo de oxigénio da espécie intermediária para a olefina é de natureza electrofílica e assenta nos factos seguintes:

(i) os catalisadores tendem a exibir regioselectividade para a epoxidação das ligações C=C endocíclicas relativamente às exocíclicas, conforme demonstrado no caso do limoneno na presença dos complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DPF})_2]$, $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$, $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ e $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{[3-(2\text{-piridil})-1\text{-pirazolil}]\text{acetato de etilo}\}]$;

(ii) as olefinas mais substituídas (com maior densidade electrónica) tendem a ser mais reactivas que as olefinas menos substituídas (terminais) e os efeitos electrónicos podem ser mais importantes que os efeitos estereoquímicos no caso das olefinas estudadas (p. ex.: epoxidação de 1-octeno e 2-octeno na presença de $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (Capítulo 6) e epoxidação de estireno e dos derivados metilestireno estudados na presença de $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$ (Capítulo 3)).

São de realçar os rendimentos em epóxido obtidos para outros substratos que não o cicloocteno ($t\text{BHP}_{\text{dec}}/55^\circ\text{C}$): 72% para a reacção do limoneno com $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ após 2 h de reacção; 81% para a reacção do norborneno às 24 h com $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DPF})_2]$ (DCE como co-solvente) e 94 e 78% para as reacções de norborneno e 3-careno, respectivamente, com $[\text{MoO}_2(\text{Lzol})]$.

O uso de $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ foi eficiente nos sistemas com $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DPF})_2]$ (Capítulo 2) e $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\text{BF}_4$ (Capítulo 4), $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (Capítulo 6) e $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{[3-(2\text{-piridil})-1\text{-pirazolil}]\text{acetato de etilo}\}]$ (Capítulo 7), na medida em que foi possível obter rendimentos elevados e permitiu excluir solventes orgânicos do processo (ex. decano da solução de $t\text{BHP}$), o que é vantajoso porque simplifica os processos de separação e purificação do produto desejado. A remoção de água da mistura $t\text{BHP}_{\text{aq}}$ /olefina permitiu obter uma solução (caso contrário, obtinha-se um sistema bifásico aquoso-orgânico) e resultou na melhoria da velocidade da reacção, como observado para os complexos $[\text{MoO}_2\text{Cl}\{\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}]\text{BF}_4$ (Capítulo 4) e $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{[3-(2\text{-piridil})-1\text{-pirazolil}]\text{acetato de etilo}\}]$ (Capítulo 7). Esta melhoria pode decorrer de menores limitações à transferência de massa.

Se os complexos investigados são activos para reacções de epoxidação com hidroperóxidos de alquilo, são pouco ou nada eficientes quando se usa H_2O_2 (Capítulos 3, 4 e 7). A única excepção foi a da reacção com $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ com um rendimento de 27% de 1,2-epoxiciclooctano (CyO) às 24 h a 55°C (Capítulo 6).

A utilização de líquidos iónicos (LIs) como co-solventes pode permitir a reciclagem eficiente dos catalisadores homogéneos e melhorar a estabilidade catalítica. Escolheram-se

LIs com os catiões bmim^+ ou bmpy^+ e aniões BF_4^- ou PF_6^- por estarem disponíveis comercialmente, serem relativamente baratos, promoverem a formação de sistemas bifásicos e já terem sido aplicados com sucesso em sistemas de epoxidação similares com complexos de molibdénio. Para o caso dos complexos iónicos **1** e **2** (do Capítulo 4) foram escolhidos os LIs com o anião BF_4^- por ser o mesmo das estruturas dos complexos.

Na presença de LIs, destacam-se os seguintes resultados catalíticos:

(i) a imobilização do $[\text{MoO}_2\text{Lzol}]$ em $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ (Capítulo 3) permitiu que este complexo fosse reutilizado sem perda de rendimento em CyO às 24 de reacção;

(ii) os complexos **1** e **2** (Capítulo 4) dissolvidos em LIs ($[\text{bmim}]\text{BF}_4$ ou $[\text{bmpy}]\text{PF}_6$) puderam ser reciclados e reutilizados sem perda de actividade catalítica, ao contrário do observado para o precursor $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$;

(iii) apesar dos resultados com estes LIs não terem sido tão favoráveis no caso de $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ e $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$, não se observou a presença do sólido azul residual insolúvel que era formado no caso da reacção catalítica sem co-solvente, para os dois complexos. Tal pode indicar um sistema catalítico diferente no seio do LI.

O uso de microondas (MO) como meio alternativo de aquecimento tem efeitos benéficos quer na síntese de complexos precursores (caso dos complexos **3** e **4** do Capítulo 7 a partir dos respectivos precursores tetracarbonilo), quer na actividade de reacções de epoxidação catalítica. Estes resultados devem-se essencialmente ao aquecimento mais rápido (e, conseqüentemente, maiores velocidades iniciais) relativamente ao aquecimento com um banho de óleo termostaticado (BO). Confirmaram-me melhorias nos desempenhos catalíticos de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (Capítulo 5) e $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{[3\text{-(2-piridil)-1-pirazolil]acetato de etilo}\}]$ (Capítulo 7) usando o método MO em vez do BO. Adicionalmente, estes resultados sugerem que as comparações de desempenhos entre sistemas catalíticos diferentes, realizadas frequentemente na literatura com base em resultados obtidos por grupos de investigação diferentes, devem ser interpretadas com cuidado, devido a possíveis diferenças na velocidade de aquecimento das misturas reaccionais que possam conduzir a conclusões erradas. Por outro lado, nos casos em que o catalisador não é completamente solúvel, a actividade catalítica dos complexos analisada com base nos valores de TOFs (calculado com base na quantidade total inicial de complexo) pode estar subestimada.

8.2. Considerações finais

O trabalho realizado permitiu avançar com novos sistemas catalíticos de epoxidação envolvendo complexos de molibdénio, mas permanecem algumas lacunas ou parâmetros a otimizar, apontados a seguir.

Apesar das várias tentativas, não foi possível isolar e caracterizar as espécies activas formadas nos sistemas catalíticos que envolvem líquidos iónicos. Este parâmetro exigirá estudos futuros e poderá ajudar a esclarecer o porquê das diferenças do desempenho catalítico neste meio bifásico relativamente aos solventes orgânicos convencionais. Dever-se-ão apenas às limitações difusionais ou (também) à formação de espécies catalíticas diferentes neste meio reaccional?

Face às dificuldades em isolar espécies formadas em alguns sistemas catalíticos, poderão ser alcançados avanços importantes no conhecimento dos desempenhos catalíticos efectuando-se medidas espectroscópicas *in operando* da reacção dos precursores com o oxidante.

Apesar de ser possível recuperar os catalisadores usando um LI, para os casos de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ e $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, observou-se um decréscimo da actividade catalítica que pode ter decorrido da extracção de espécies activas juntamente com os produtos da reacção, antes da reutilização da mistura catalisador/LI. Quando se usaram LIs não se verificou a presença do sólido azul observado (não identificado) para os respectivos sistemas reaccionais sem co-solvente.

Os resultados poderão ser melhorados explorando alternativas que podem incluir:

- (i) a escolha adequada de um LI, que pode ser funcionalizado com um grupo que permita uma retenção mais eficiente do complexo na fase do LI;
- (ii) o uso de misturas de LIs;
- (iii) escolha de um solvente de extracção mais eficaz (que tenha menor afinidade para o LI e o complexo);
- (iv) recorrer a diferentes processos de separação dos produtos (ex. destilação).

Na literatura, em testes catalíticos realizados com complexos do tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$, o $[\text{bmim}][\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ foi o LI que originou os melhores rendimentos em epóxido. Para além disso, o seu desempenho pôde ser otimizado pela adição de

[bmim]PF₆ (Ref. 9 do Capítulo 1). No entanto, o [bmim][N(CF₃SO₂)₂] pode custar mais do dobro dos LIs [bmim]PF₆ ou [bmim]BF₄.

O elevado rendimento às 24 h para a reacção de epoxidação com *t*BHP_{aq} (e significativo para H₂O_{2aq}) com [CpMo(CO)₂(η³-C₃H₅)] pode justificar estudos mais aprofundados no que respeita a estes sistemas catalíticos em fase aquosa, dada a enorme vantagem que é prescindir do uso do decano no sistema catalítico. Estes estudos podem incluir também o recurso à radiação microondas como método alternativo de aquecimento, dado as melhorias observadas nos ensaios com [CpMo(CO)₃Me] (Capítulo 5). O mesmo se pode aplicar aos complexos [MoO₂Cl₂L₂] com ligandos dialquilamida (Capítulo 2). Quando se tiver obtido um sistema eficiente em fase aquosa, será necessário otimizar o processo de separação/purificação do produto quer usando LIs, quer na ausência de solvente adicional.

Diferentes complexos de molibdénio(VI) podem ser facilmente preparados com elevada pureza e rendimentos por oxidação dos respectivos precursores, complexos tetracarbonilo, com excesso de *t*BHP_{dec} (Capítulo 7). A simplicidade e as condições reacionais moderadas deste método de preparação tornam-no particularmente atractivo para preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de molibdénio e que podem actuar como catalisadores heterogéneos. Novos estudos podem prender-se com a aplicação deste novo método de síntese de complexos a outros complexos com diferentes ligandos ou geometrias, incluindo derivados quirais, que podem promover a formação de novos materiais com diferentes e interessantes estruturas e funções catalíticas. Devem ser feitos esforços no sentido de incrementar a enantioselectividade de sistemas catalíticos, parâmetro de elevada importância a nível da indústria farmacêutica e de fragrâncias/aromas.

Para os sistemas catalíticos homogéneos investigados seria interessante limitar a quantidade inicial de catalisador à sua solubilidade, pois trará não só vantagens económicas, como vantagens ambientais, ao reduzir as suas perdas. A conjugação dos vários factores que favoreceram as reacções de epoxidação num só sistema catalítico: (i) aquecimento microondas (aumenta velocidade inicial); (ii) LIs (facilitam, em alguns casos, a reciclagem do sistema catalítico) e (iii) secagem dos reagentes da reacção catalítica (permitirá excluir o decano do sistema e evita perdas de actividade devido à água), poderá conduzir a resultados interessantes.

|ANEXOS

ANEXO I

Tabela I.1. Compostos químicos utilizados.


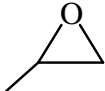
Composto	Marca	Pureza
acetona	Fluka	pa
acetonitrilo, MeCN	Aldrich	≥99.3%
ácido clorídrico	Riedel –de Häen	37%
ácido molíbdico, MoO ₃	Fisher Scientific	85%
<i>n</i> -butil lítio em hexano	Aldrich	1.6 M
<i>N</i> -butil-3-metilpiridínio de tetrafluoroborato, [bmpy]BF ₄	Merck	≥98%
canfeno	Alfa Aesar	97%
(+)-2-careno	Fluka	≥96%
3-careno	Aldrich	90%
ciclododeceno	Aldrich	96%
<i>cis</i> -cicloocteno, Cy	Aldrich	95%
cloreto de alilo	Aldrich	99%
clorobenzeno	Sigma-Aldrich	99.5%
decano	Aldrich	99%
1,2-dicloroetano, DCE	Aldrich	99%
dicloreto dióxido de molibdénio(VI), [MoO ₂ Cl ₂]	Aldrich	
diclorometano anidro, CH ₂ Cl ₂	Aldrich	≥99.8%
diclorometano, CH ₂ Cl ₂	Scharlau	≥99.9%
<i>N,N'</i> -dietilformamida, DEF	Aldrich	99%
<i>N,N'</i> -dimetilformamida, DMF	Aldrich	99%
<i>N,N'</i> -dimetilpropionamida, DMPA	Aldrich	98%
estireno	Aldrich	≥99%
etanol, EtOH	Panreac	pa
éter dietílico	Aldrich	pa
hexacarbonilo de molibdénio, [Mo(CO) ₆]	Aldrich	98%
hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, [bmim]PF ₆	Acros Organics	≥98%
<i>n</i> -hexano	Sigma-Aldrich	≥99%
<i>n</i> -hexano anidro	Aldrich	95%
hidreto de cálcio	Aldrich	95%
hidreto de sódio seco, (NaH)	Aldrich	95%
hidroperóxido de cumeno em cumeno, CHP	Merck	80%
hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo aquoso, <i>t</i> BHP _{aq}	Aldrich	70 % (m/m)
hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo em decano, <i>t</i> BHP _{dec}	Aldrich	5-6 M
iodometano, MeI	Aldrich	99%
1 <i>H</i> -indeno	Alfa Aesar	97%
<i>R</i> -(+)-limoneno	Aldrich	96%
<i>S</i> -(-)-limoneno	Aldrich	96%
DL-limoneno	Merck	≥95%
metanol, MeOH	Aldrich	≥99%
1-metilciclo-hexeno	Fluka	≥95%
α-metilestireno	Alfa Aesar	99%
<i>cis</i> -β-metilestireno	TCI	>98%
<i>trans</i> -β-metilestireno	Aldrich	99%
nonano	Aldrich	99%
2-norborneno	Aldrich	99%

Tabela I.1. Conclusão.

oct-1-eno	Aldrich	98%
oct-1-en-3-ol	Aldrich	98%
<i>trans</i> -oct-2-eno	Aldrich	97%
peneiros moleculares 4Å	Aldrich	
pentano anidro	Sigma-Aldrich	≥99%
peróxido de hidrogénio aquoso, H ₂ O ₂ aq	Aldrich	30 % (m/m)
peróxido de hidrogénio em ureia, H ₂ O ₂ ureia	Aldrich	97%
(1 <i>R</i>)-(+)-α-pineno	Aldrich	98%
sulfureto fenil-metílico	Aldrich	99%
tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim]BF ₄)	Merck	≥98%
tetrahidrofurano, THF	Fisher Scientific	Pa
tolueno	Aldrich	≥99%
tolueno anidro	Scharlau	99.8%
undecano	Aldrich	99%
4-vinilciclo-hexeno	Aldrich	99%

ANEXO II

Tabela II.2. Aplicações dos óxidos de etileno e propileno

Composto	Aplicações
Óxido de etileno 	Etilenoglicol → produção de poliésteres, anticongelante.
	Dietilenoglicol → produção de poliésteres, poliuretanos, plastificantes e solventes.
	Trietilenoglicol → solvente, plastificantes e desidratação de gases.
	Polietilenoglicóis → cosméticos, fármacos, plastificantes, solventes (pintura e fármacos) e lubrificantes.
	Éteres de etilenoglicol → detergentes, solventes (pintura e lacas), extração de SO ₂ , H ₂ S, CO ₂ e mercaptanos (refinarias de petróleo).
	Etanolaminas → cosméticos, detergentes e purificação do gás natural.
Óxido de propileno 	Polióis poliéteres → produção de espumas de poliuretano (65%), surfactantes, pinturas, adesivos, lubrificantes.
	Propilenoglicóis (30%) → produção de poliésteres, anticongelantes, farmacêuticos, cosméticos e alimentos.
	Éteres de propilenoglicol → solventes, agentes de acoplamento em tintas, revestimentos, resinas, agentes de limpeza.
	Isopropanolaminas → fluidos para trabalhos que envolvam metais, solventes na purificação do gás natural.
	Hidroxiproplacrilatos → tintas, vernizes, resinas de cura por UV.
	Carboidratos propoxilados → fármacos, pintura.

ANEXO III

Fórmulas de cálculo de grandezas referidas ao longo do trabalho

Os rendimentos das sínteses dos complexos foram calculados usando a seguinte fórmula:

$$\text{Rend. (\%)} = \frac{\text{massa do complexo i}}{(\text{número moles do reagente limitante}) \times (\text{massa molar complexo i})} \times 100$$

A concentração do substrato S (C_{Sub}) relaciona-se com a área do seu pico cromatográfico (A_{Sub}) através do factor de resposta relativo ao padrão (Pad), de acordo com a equação seguinte:

$$\frac{C_{\text{Sub}}}{C_{\text{Pad}}} = f \times \frac{A_{\text{Sub}}}{A_{\text{Pad}}}$$

Os factores de resposta para as olefinas eram aproximadamente iguais a 1.

As expressões usadas para o cálculo da conversão do substrato (C_{Sub}), selectividade para o produto (Sel_{Prod}), o rendimento em produto ($\text{Rend}_{\text{Prod}}$) e o TOF para o tempo reaccional t, são as seguintes:

$$C_{\text{Sub}}(\%) = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de moles inicial de Sub} - \text{n}^\circ \text{ de moles de Sub no tempo t})}{\text{n}^\circ \text{ de moles inicial de Sub}} \times 100$$

$$\text{Sel}_{\text{Prod}}(\%) = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de moles de Prod no tempo t})}{(\text{n}^\circ \text{ de moles total de produtos formados})} \times 100$$

$$\text{Rend}_{\text{Prod}}(\%) = \frac{C_{\text{Sub}} \text{ no tempo t (\%)} \times \text{Sel}_{\text{Prod}} \text{ no tempo t (\%)}}{100}$$

$$\begin{aligned} \text{TOF para o tempo t (mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{h}^{-1}) \\ = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de moles inicial de Sub} - \text{n}^\circ \text{ moles de Sub no tempo t})}{(\text{n}^\circ \text{ moles inicial de Mo} \times t)} \end{aligned}$$

Os excessos enantiomérico (ee) ou diastereomérico (de) do isómero i relativamente ao isómero ii são dados por:

$$\text{excesso (\%)} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de moles i no tempo t} - \text{n}^\circ \text{ de moles de ii no tempo t})}{\text{n}^\circ \text{ de moles total dos enantiómeros i e ii}} \times 100$$

ANEXO IV
Relativo ao Capítulo 2

Estudos cinéticos da reacção dos complexos 1-5 com *t*BHP

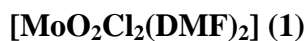


Tabela IV.1. Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem, k_{obs} para diferentes valores de [*t*BHP]. Condições reaccionais: [MoO₂Cl₂(DMF)₂] = 4.0×10⁻⁴ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano, T = 20-50 °C.

10² [<i>t</i>BHP] / M	10⁴ k_{obs} / s⁻¹		10³ k_{obs} / s⁻¹		
	20 °C	25 °C	35 °C	40 °C	50 °C
0.5	2.878 ± 0.004	4.334 ± 0.007	1.133 ± 0.002	1.691 ± 0.003	3.94 ± 0.03
1.0	6.31 ± 0.02	9.54 ± 0.02	2.426 ± 0.008	3.59 ± 0.02	8.6 ± 0.2
2.0	12.03 ± 0.08	18.56 ± 0.08	4.74 ± 0.04	7.54 ± 0.09	16.9 ± 0.5
3.0	17.3 ± 0.2	25.5 ± 0.1	6.63 ± 0.08	10.7 ± 0.2	23.6 ± 0.8
4.0	21.4 ± 0.2	30.9 ± 0.2	8.5 ± 0.1	13.8 ± 0.3	30 ± 1
5.0	25.4 ± 0.3	36.5 ± 0.4	10.0 ± 0.2	15.9 ± 0.3	36 ± 1

Tabela IV.2. Constantes cinéticas, k , para diferentes temperaturas. Condições reaccionais: [MoO₂Cl₂(DMF)₂] = 4.0×10⁻⁴ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano.

T / °C	10² k / mol⁻¹ dm³ s⁻¹
20	5.0 ± 0.2
25	7.1 ± 0.4
35	19.7 ± 0.8
40	32 ± 2
50	70 ± 3

[MoO₂Cl₂(DMA)₂] (2)

Tabela IV.3. Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem, k_{obs} , para diferentes valores de $[tBHP]$. Condições reaccionais: $[MoO_2Cl_2(DMA)_2] = 3.0 \times 10^{-4}$ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano, T = 20- 50 °C

$10^2 [tBHP] / M$	$10^4 k_{obs} / s^{-1}$		$10^3 k_{obs} / s^{-1}$		
	20 °C	25 °C	35 °C	40 °C	50 °C
0.5	2.327 ± 0.005	3.91 ± 0.03	1.76 ± 0.02	2.02 ± 0.03	4.9 ± 0.1
0.7	3.429 ± 0.009	5.85 ± 0.05	2.31 ± 0.05	2.66 ± 0.05	7.2 ± 0.2
1.0	4.98 ± 0.03	8.72 ± 0.08	3.25 ± 0.09	3.73 ± 0.09	9.3 ± 0.3
3.0	15.2 ± 0.2	27.0 ± 0.2	9.57 ± 0.3	12.3 ± 0.3	24.7 ± 0.8
4.0	19.4 ± 0.2	35.9 ± 0.2	11.1 ± 0.4	14.5 ± 0.4	30 ± 1
5.0	24.3 ± 0.4	42.2 ± 0.4	12.7 ± 0.4	16.3 ± 0.5	34 ± 1

Tabela IV.4. Constantes cinéticas, k , para diferentes temperaturas. Condições reaccionais: $[MoO_2Cl_2(DMA)_2] = 3.0 \times 10^{-4}$ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano.

T / °C	$10^2 k / mol^{-1} dm^3 s^{-1}$
20	4.87 ± 0.07
25	8.7 ± 0.2
35	25 ± 1
40	34 ± 2
50	67 ± 4



Tabela IV.5. Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem, k_{obs} , para diferentes valores de $[t\text{BHP}]$. Condições reacionais: $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMPA})_2] = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, solvente = MeCN com menos que 1% de decano, $T = 20\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$.

$10^2 [t\text{BHP}] / \text{M}$	$10^4 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$			$10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$	
	20 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	35 $^\circ\text{C}$	40 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$
0.5	1.966 ± 0.006	3.778 ± 0.007	9.03 ± 0.03	1.786 ± 0.008	2.68 ± 0.03
1.0	3.91 ± 0.03	7.70 ± 0.05	19.2 ± 0.2	3.55 ± 0.03	5.7 ± 0.1
2.0	7.45 ± 0.01	15.6 ± 0.2	38.3 ± 0.6	6.82 ± 0.1	11.2 ± 0.4
3.0	10.2 ± 0.02	20.8 ± 0.2	66 ± 1	10.5 ± 0.2	16.5 ± 0.4
4.0	12.6 ± 0.04	24.6 ± 0.4	75 ± 2	12.2 ± 0.3	20.9 ± 0.6
5.0	16.3 ± 0.02	29.4 ± 0.6	89 ± 3	14.3 ± 0.5	26 ± 0.6

Tabela IV.6. Constantes cinéticas, k , para diferentes temperaturas. Condições reacionais: $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMPA})_2] = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, solvente = MeCN com menos que 1% de decano.

$T / ^\circ\text{C}$	$10^2 k / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
20	3.1 ± 0.1
25	5.6 ± 0.4
35	18 ± 1
40	28 ± 2
50	51 ± 1

MoO₂Cl₂(DEF)₂] (4)

Tabela IV.7. Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem, k_{obs} , para diferentes valores de $[tBHP]$. Condições reaccionais: $[MoO_2Cl_2(DEF)_2] = 4.0 \times 10^{-4}$ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano, T = 20-50 °C.

$10^2 [tBHP] / M$	$10^4 k_{obs} / s^{-1}$			$10^3 k_{obs} / s^{-1}$	
	20 °C	25 °C	35 °C	40 °C	50 °C
0.5	2.44 ± 0.01	4.22 ± 0.02	9.81 ± 0.06	1.739 ± 0.007	3.17 ± 0.02
1.0	5.24 ± 0.03	8.23 ± 0.04	19.9 ± 0.2	3.59 ± 0.03	7.1 ± 0.1
2.0	10.22 ± 0.07	15.95 ± 0.07	40.1 ± 0.6	6.81 ± 0.09	14.8 ± 0.3
3.0	14.9 ± 0.2	25.0 ± 0.2	55 ± 1	9.4 ± 0.2	19.2 ± 0.5
4.0	17.8 ± 0.2	30.4 ± 0.2	78 ± 1	12.0 ± 0.3	24.8 ± 0.7
5.0	21.7 ± 0.2	36.7 ± 0.5	94 ± 2	14.3 ± 0.3	29.4 ± 0.9

Tabela IV.8. Constantes cinéticas, k , para diferentes temperaturas. Condições reaccionais: $[MoO_2Cl_2(DEF)_2] = 4.0 \times 10^{-4}$ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano.

T / °C	$10^2 k / mol^{-1} dm^3 s^{-1}$
20	4.2 ± 0.2
25	7.3 ± 0.3
35	18.7 ± 0.4
40	28 ± 1
50	58 ± 3

[MoO₂Cl₂(DPF)₂] (5)

Tabela IV.9. Constantes cinéticas de pseudo primeira ordem, k_{obs} , para diferentes valores de $[tBHP]$. Condições reaccionais: $[MoO_2Cl_2(DPF)_2] = 4.0 \times 10^{-4}$ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano, T = 20- 50°C.

$10^2 [tBHP] / M$	$10^4 k_{obs} / s^{-1}$		$10^3 k_{obs} / s^{-1}$		
	20 °C	25 °C	35 °C	40 °C	50 °C
0.5	3.00 ± 0.02	5.14 ± 0.03	1.19 ± 0.01	1.93 ± 0.02	3.92 ± 0.03
1.0	6.03 ± 0.05	10.3 ± 0.1	2.47 ± 0.03	4.01 ± 0.06	7.8 ± 0.1
2.0	11.9 ± 0.2	19.1 ± 0.3	5.5 ± 0.1	8.5 ± 0.1	14.6 ± 0.4
3.0	16.9 ± 0.3	27.6 ± 0.3	7.19 ± 0.1	11.1 ± 0.2	20.6 ± 0.6
4.0	20.8 ± 0.4	33.2 ± 0.4	9.0 ± 0.2	14.2 ± 0.3	28.3 ± 0.7
5.0	25.4 ± 0.5	40.1 ± 0.6	10.9 ± 0.3	18.6 ± 0.5	32 ± 1

Tabela IV.10. Constantes cinéticas, k , para diferentes temperaturas. Condições reaccionais: $[MoO_2Cl_2(DPF)_2] = 4.0 \times 10^{-4}$ M, solvente = MeCN com menos que 1% de decano.

T / °C	$10^2 k / mol^{-1} dm^3 s^{-1}$
20	5.0 ± 0.2
25	7.7 ± 0.3
35	21 ± 1
40	36 ± 1
50	65 ± 2

ANEXO V

DRX de monocristal relativo ao Capítulo 4

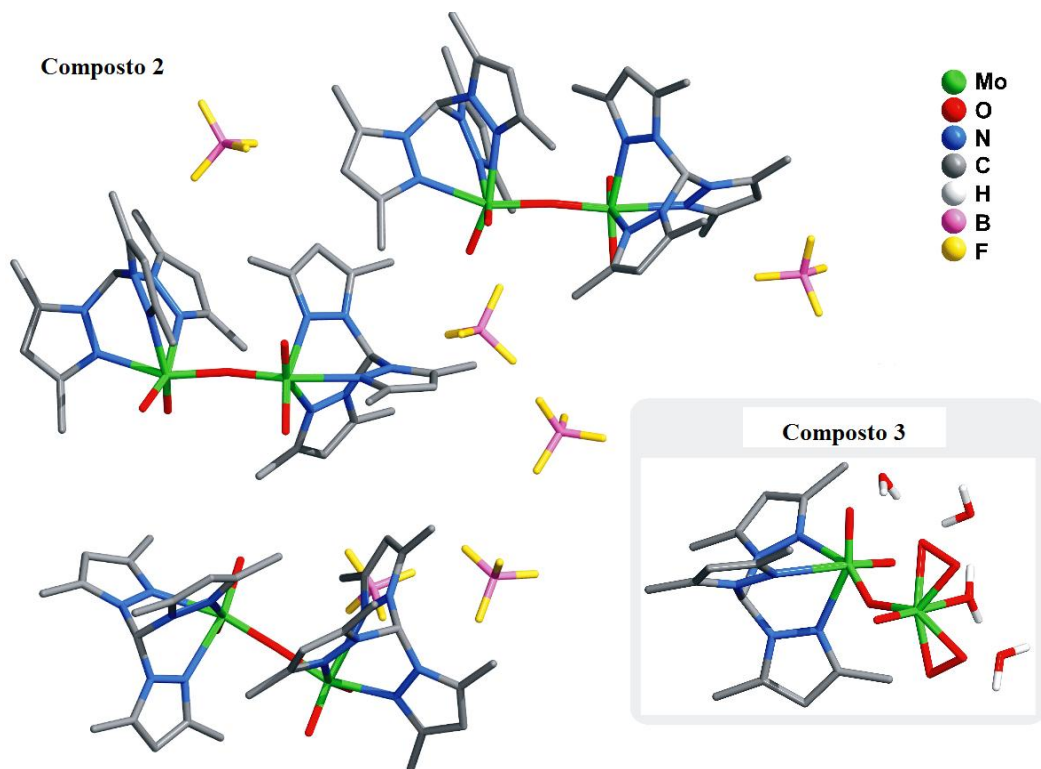


Figura V.1. Representação esquemática das unidades assimétricas de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)_2(\mu\text{-O})\}(\text{BF}_4)_2$ (**2**) e $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{O}_2)_2(\mu_2\text{-O})(\text{H}_2\text{O})(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Para maior clareza os átomos de hidrogénio ligados ao carbono foram omitidos.

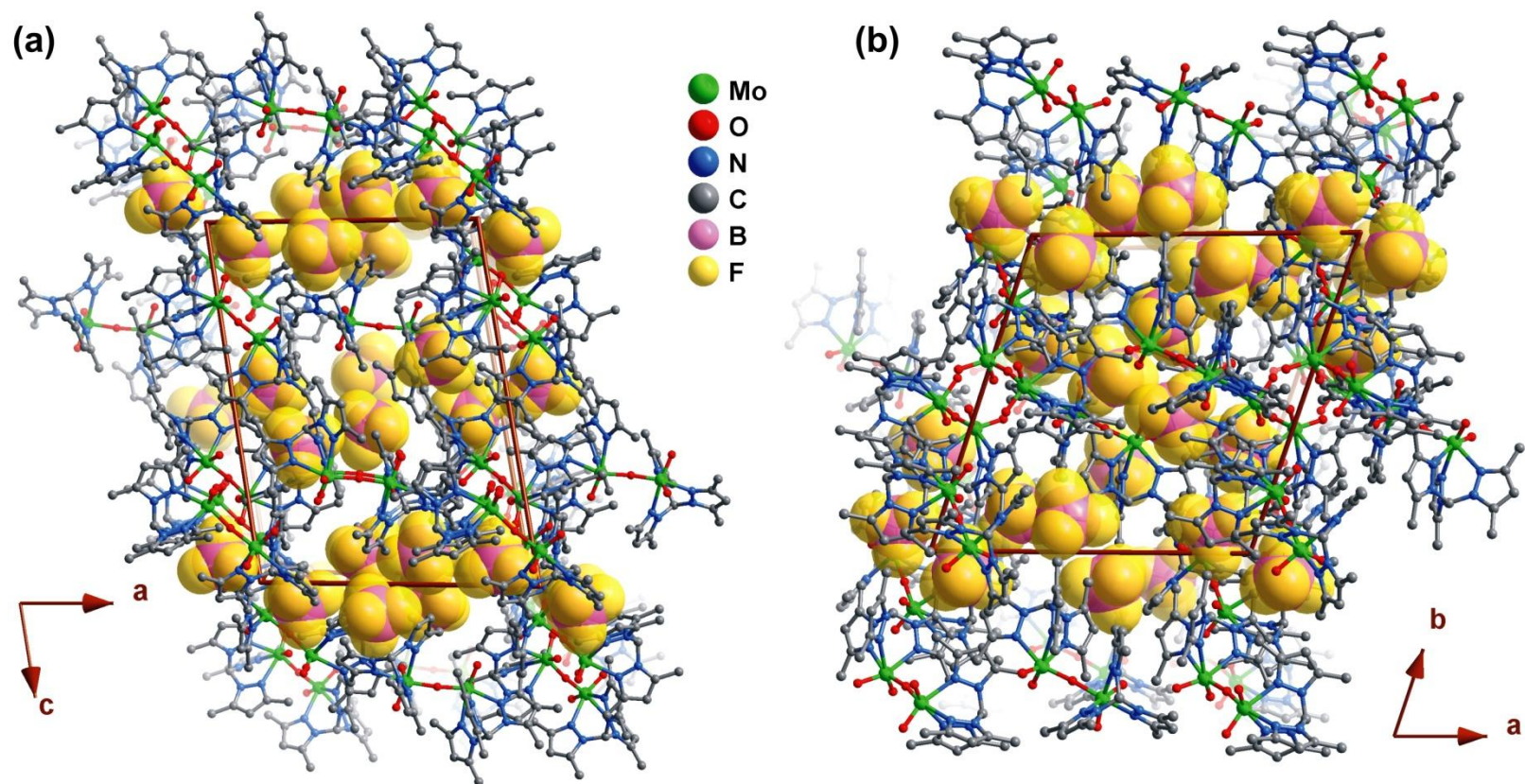


Figura V.2. Representação do empacotamento cristalino de $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\})_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**) com complexos catiónicos (modelo bolas e varetas) e aniões BF_4^- (desenhados com esferas de Van der Waals), visto na perspectiva ao longo das direcções da célula unitária (a) [010] e (b) [001]. Para maior clareza todos os átomos de hidrogénio foram omitidos.

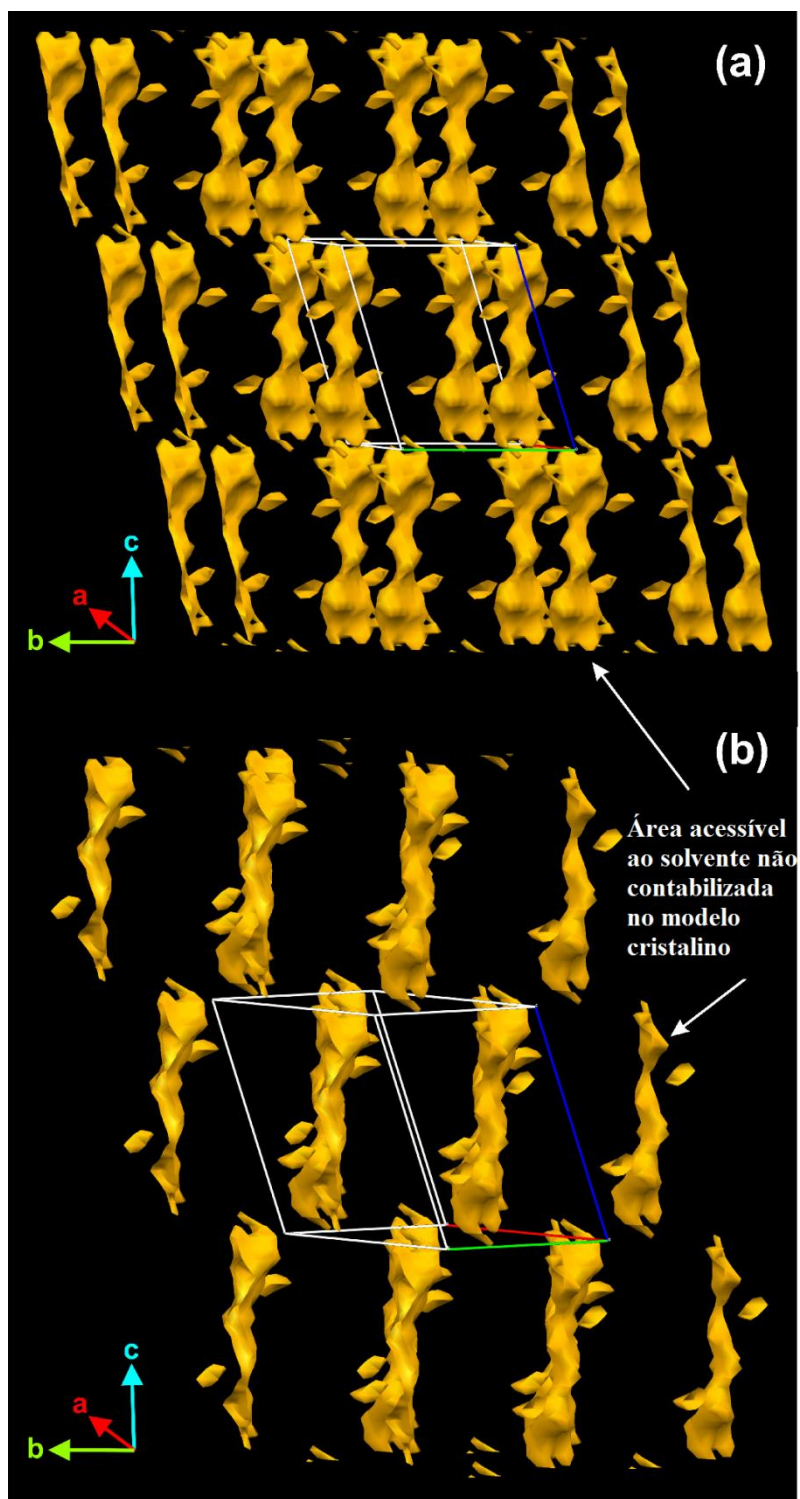


Figura V.3. Representação esquemática da área acessível para o solvente, não contabilizada (1093 \AA^3 por célula unitária compreendendo 527 electrões) no modelo da estrutura cristalina do $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**). As imagens foram criadas usando o software Mercury a partir da *Cambridge Structural Database* ².

Tabela V.1. Comprimentos de ligação (Å) para os seis ambientes de coordenação do molibdênio, presentes em [$\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**).

Mo(1)–O(1)	1.683(5)	Mo(4)–O(6)	1.888(5)
Mo(1)–O(2)	1.664(6)	Mo(4)–O(9)	1.696(5)
Mo(1)–O(3)	1.892(5)	Mo(4)–O(10)	1.689(6)
Mo(1)–N(1)	2.296(7)	Mo(4)–N(19)	2.291(6)
Mo(1)–N(3)	2.231(6)	Mo(4)–N(21)	2.234(6)
Mo(1)–N(5)	2.304(6)	Mo(4)–N(35)	2.290(6)
Mo(2)–O(3)	1.886(5)	Mo(5)–O(11)	1.890(5)
Mo(2)–O(4)	1.690(6)	Mo(5)–O(12)	1.709(5)
Mo(2)–O(5)	1.693(5)	Mo(5)–O(13)	1.691(5)
Mo(2)–N(7)	2.314(6)	Mo(5)–N(25)	2.213(6)
Mo(2)–N(9)	2.204(6)	Mo(5)–N(27)	2.319(7)
Mo(2)–N(11)	2.325(7)	Mo(5)–N(29)	2.308(7)
Mo(3)–O(6)	1.896(5)	Mo(6)–O(11)	1.887(5)
Mo(3)–O(7)	1.683(6)	Mo(6)–O(14)	1.698(5)
Mo(3)–O(8)	1.688(5)	Mo(6)–O(15)	1.680(5)
Mo(3)–N(13)	2.219(6)	Mo(6)–N(31)	2.314(7)
Mo(3)–N(15)	2.289(7)	Mo(6)–N(33)	2.310(6)
Mo(3)–N(17)	2.289(6)	Mo(6)–N(35)	2.230(6)

Tabela V.2. Ângulos das ligações (em graus) para os seis ambientes de coordenação do molibdênio, presentes em $[\{\text{MoO}_2(\text{HC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3)\}_2(\mu\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ (**2**).

O(1)–Mo(1)–O(3)	103.3(2)	O(6)–Mo(3)–N(13)	160.4(2)
O(1)–Mo(1)–N(1)	160.8(2)	O(6)–Mo(3)–N(15)	89.8(2)
O(1)–Mo(1)–N(3)	89.9(2)	O(6)–Mo(3)–N(17)	87.9(2)
O(1)–Mo(1)–N(5)	85.7(2)	O(7)–Mo(3)–O(6)	103.5(2)
O(2)–Mo(1)–O(1)	104.3(3)	O(7)–Mo(3)–O(8)	103.0(3)
O(2)–Mo(1)–O(3)	103.7(3)	O(7)–Mo(3)–N(13)	88.8(2)
O(2)–Mo(1)–N(1)	89.5(3)	O(7)–Mo(3)–N(15)	159.9(2)
O(2)–Mo(1)–N(3)	91.1(3)	O(7)–Mo(3)–N(17)	88.8(3)
O(2)–Mo(1)–N(5)	163.2(3)	O(8)–Mo(3)–O(6)	102.7(2)
O(3)–Mo(1)–N(1)	85.8(2)	O(8)–Mo(3)–N(13)	88.9(2)
O(3)–Mo(1)–N(3)	156.8(2)	O(8)–Mo(3)–N(15)	88.2(3)
O(3)–Mo(1)–N(5)	86.7(2)	O(8)–Mo(3)–N(17)	161.6(2)
N(1)–Mo(1)–N(5)	78.0(2)	N(13)–Mo(3)–N(15)	74.6(2)
N(3)–Mo(1)–N(1)	76.4(2)	N(13)–Mo(3)–N(17)	77.1(2)
N(3)–Mo(1)–N(5)	75.2(2)	N(15)–Mo(3)–N(17)	76.6(2)
O(3)–Mo(2)–N(7)	89.1(2)	O(6)–Mo(4)–N(19)	88.2(2)
O(3)–Mo(2)–N(9)	157.2(2)	O(6)–Mo(4)–N(21)	160.6(2)
O(3)–Mo(2)–N(11)	85.1(2)	O(6)–Mo(4)–N(23)	90.2(2)
O(4)–Mo(2)–O(3)	103.3(2)	O(9)–Mo(4)–O(6)	102.4(3)
O(4)–Mo(2)–O(5)	104.1(3)	O(9)–Mo(4)–N(19)	161.2(2)
O(4)–Mo(2)–N(7)	86.8(3)	O(9)–Mo(4)–N(21)	89.8(3)
O(4)–Mo(2)–N(9)	91.5(2)	O(9)–Mo(4)–N(23)	87.3(3)
O(4)–Mo(2)–N(11)	162.3(2)	O(10)–Mo(4)–O(6)	102.4(2)
O(5)–Mo(2)–O(3)	102.8(3)	O(10)–Mo(4)–O(9)	104.6(3)
O(5)–Mo(2)–N(7)	161.3(2)	O(10)–Mo(4)–N(19)	87.9(3)
O(5)–Mo(2)–N(9)	89.9(2)	O(10)–Mo(4)–N(21)	88.7(3)

Tabela V.2. Conclusão.

O(5)–Mo(2)–N(11)	88.8(3)	O(10)–Mo(4)–N(23)	160.1(2)
N(7)–Mo(2)–N(11)	77.7(2)	N(21)–Mo(4)–N(19)	76.3(2)
N(9)–Mo(2)–N(7)	74.4(2)	N(21)–Mo(4)–N(23)	75.3(2)
N(9)–Mo(2)–N(11)	76.3(2)	N(23)–Mo(4)–N(19)	77.0(2)
O(11)–Mo(5)–N(25)	157.5(2)	O(11)–Mo(6)–N(31)	87.7(2)
O(11)–Mo(5)–N(27)	87.2(2)	O(11)–Mo(6)–N(33)	85.5(2)
O(11)–Mo(5)–N(29)	85.7(2)	O(11)–Mo(6)–N(35)	157.2(2)
O(12)–Mo(5)–O(11)	103.1(2)	O(14)–Mo(6)–O(11)	103.2(2)
O(12)–Mo(5)–N(25)	90.2(2)	O(14)–Mo(6)–N(31)	162.3(3)
O(12)–Mo(5)–N(27)	85.7(3)	O(14)–Mo(6)–N(33)	89.4(3)
O(12)–Mo(5)–N(29)	160.7(2)	O(14)–Mo(6)–N(35)	89.9(3)
O(13)–Mo(5)–O(11)	103.1(2)	O(15)–Mo(6)–O(11)	103.6(2)
O(13)–Mo(5)–O(12)	104.5(3)	O(15)–Mo(6)–O(14)	103.5(3)
O(13)–Mo(5)–N(25)	90.7(3)	O(15)–Mo(6)–N(31)	87.2(3)
O(13)–Mo(5)–N(27)	163.1(2)	O(15)–Mo(6)–N(33)	161.8(3)
O(13)–Mo(5)–N(29)	89.8(3)	O(15)–Mo(6)–N(35)	91.1(2)
N(25)–Mo(5)–N(27)	75.6(2)	N(33)–Mo(6)–N(31)	77.4(2)
N(25)–Mo(5)–N(29)	76.5(2)	N(35)–Mo(6)–N(31)	75.5(2)
N(29)–Mo(5)–N(27)	77.5(2)	N(35)–Mo(6)–N(33)	75.9(2)

Bibliografia

1. Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R., New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Cryst. B* **2002**, 58, 389-397.